

國立臺灣大學重點科技學院奈米工程與科學學位學程

碩士論文

Program for Nanoengineering and Nanoscience

Graduate School of Advanced Technology

National Taiwan University

Master's Thesis



應用聚合物電解質之準固態鎂氧氣電池與其相關研究

Quasi-Solid-State Magnesium Oxygen Battery with
Polymer Electrolytes

黃尚洋

Shang-Yang Huang

指導教授：劉如熹 博士

Advisor : Ru-Shi Liu, Ph.D.

中華民國 113 年 6 月

June 2024

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

應用聚合物電解質之準固態鎂氧氣電池與其相關研究

Quasi-Solid-State Magnesium Oxygen Battery with Polymer Electrolytes

本論文係 黃尚洋 (姓名) R11K45007 (學號) 在國立臺灣大學
奈米工程與科學 (系/所/學位學程) 完成之碩士學位論文，於民國 113
年 5 月 21 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 21 (date)
5 (month) 2024 (year) have examined a Master's thesis entitled above presented by Shang-Yang Huang (name) R11K45007 (student ID) candidate and hereby certify that it is worthy of
acceptance..

口試委員 Oral examination committee:

劉如蕙 陳致融 魏大昇
(指導教授 Advisor)
關肇正 劉佳兒

主任 Director: _____



誌謝



能順利完成此論文實屬不易，不僅得歸功於自身之努力、上天賜予之運氣，更須感謝一路上支持自己並給予幫助之眾人，含指導教授、於實驗室一起研究學習之同儕及無條件資助我完成學業之家人。

首先我欲感謝指導教授劉老師。作為第一屆重點科技學院之學生，不僅須適應化學系之環境，面對化學系學生早已駕輕就熟之技巧，須投入時間從頭學習，還須摸索開拓重點科技學院尚未成熟之規範。劉老師願意時刻關心我的研究進度，擔心重點科系學院之各式規定與化學系是否存在差異，我又是否依正確之規定行事，亦鼓勵我勇於申請各式獎項與獎學金，對此我相當感激劉老師對我付出之關心。

接著我要感謝的對象為於 MCL 實驗室一同學習之同儕好友們。其中我欲先感謝指導我兩年碩士研究之博班學長 Kevin，感謝他願意傾囊相授，時時替我解答困擾許久之學術難題，於撰寫此論文時我注意到諸多重要研究文獻為他早已教導我之內容，更令我感嘆他投注於研究之時間與努力。其次我須感謝於一年級指導我各項實驗之學長嘉輝，他總親身示範各項實驗之進行，並仔細講解，使我快速上手各實驗之操作。再者我欲感謝好友彥廷，我常將學術上遇到之問題於茶餘飯後時向其提出，他總會分享自身觀點與諸多實用意見，作為我參考之重要依據。同時我欲感謝好友雲雲，作為同樣研究聚合物電解質之同儕，她常分享許多實驗之實用技巧，幫助我提昇實驗之效率。另外我欲感謝秀惠與怡安二位學妹，替我分擔許多責任與壓力。最後須感謝實驗室其他夥伴們，包含鈺貽、Behrouz、彥璁、柏毅、源廷等人，相信若是缺乏眾人幫助，便不會有此論文之產生。

最後仍須再次感謝一路上支持我完成研究之所有人，很慶幸自己能夠順利完成此論文，期許此論文可作為基石，為後人之研究帶來一份貢獻。

摘要

溫室氣體之排放控制為眾人所關注之熱門議題，為減少運輸業造成之廢氣汙染，電動車、無人機等使用電能之新型載具成為近年眾人積極研究開發之項目。當中具高能量密度與高理論開路電壓優勢之可充電鎂氧氣($Mg-O_2$)電池作為有望替代鋰離子電池以運用於電動載具之新穎技術。

本研究首先合成可運用於 $Mg-O_2$ 電池之聚合物固態電解質並進行分析。藉添加丁二腈(succinonitrile; SN)可達最佳 $3.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 之室溫離子電導率，並藉各式分析儀器揭示 SN 於聚合物電解質特性之影響，以探討 SN 與離子電導率之關聯性。其次將合成之聚合物電解質延伸組裝為鈕扣型準固態 $Mg-O_2$ 電池，其可具 25000 mAh g^{-1} 之最大放電電容量、50 圈穩定充放電循環壽命及 0.99 V 電池過電位等優異之電性表現。若將其組裝為軟包型準固態 $Mg-O_2$ 電池，則可具 4.1 mAh cm^{-2} 之最大放電電容量，並藉點亮紅光 LED 展示其應用性。隨後藉各式分析儀器進行陰極界面之成分鑑定，探討準固態 $Mg-O_2$ 電池之反應機制，可得知氧化鎂(MgO)與過氧化鎂(MgO_2)皆為主要之放電產物。同時藉各式分析儀器鑑定陽極界面之穩定性，可得知陽極表面不僅無副產物生成，更減少裂縫等缺陷發生，證明聚合物電解質具陽極保護之效果。

本研究之新穎性為使用 SN 提升聚合物固態電解質之離子電導率，並藉此電解質延伸配製為準固態聚合物型電解質以組裝出可充電 $Mg-O_2$ 電池，使其可具 50 圈穩定充放電循環壽命表現，並將其組裝為軟包型電池，測試其於環境大氣下運作之電性表現，改善過往鈕扣型金屬空氣電池之缺點以提升其商業實用性。

關鍵字：PEO 聚合物電解質、SN 添加劑、可充電 $Mg-O_2$ 電池、軟包型 $Mg-O_2$ 電池、 $Mg-O_2$ 電池反應機制。

Abstract

The control of greenhouse gas emissions grabbed worldwide attention due to global warming. To reduce the exhaust pollution caused by transportation, electric vehicles and drones have been the focus in recent years. Rechargeable batteries with high energy density, such as magnesium–oxygen (Mg–O₂) batteries are being explored as an alternative to lithium-ion batteries for electric vehicles.

This study synthesized a polymer electrolyte suitable for Mg–O₂ batteries. By adding succinonitrile (SN), the ionic conductivity could be optimally enhanced to 3.9×10^{-5} S cm⁻¹ under room temperature. The effect of SN on the properties of the polymer electrolyte was characterized. Subsequently, the polymer electrolyte was assembled into a coin-type quasi-solid-state Mg–O₂ battery, exhibiting a maximum discharge capacity of 25000 mAh g⁻¹, stable cycle life of 50 cycles, and an overpotential of 0.99 V. When assembled into a pouch-type Mg–O₂ battery, its applicability was demonstrated by lighting up a red LED. Moreover, the cathode interface was characterized to explore the reaction mechanism, revealing that magnesium oxide (MgO) and magnesium peroxide (MgO₂) are the main discharge products. Simultaneously, the stability of the anode interface was confirmed, which demonstrated the anode protection effect of the polymer electrolyte.

The novelty of this study is the introduction of SN to enhance the ion conductivity of polymer electrolytes, which enables the quasi-solid-state Mg–O₂ battery to have a stable cycle life of 50 cycles. Additionally, the pouch-type Mg–O₂ batteries were assembled and tested in ambient atmospheric conditions, which provide the possibility for large-scale commercial production.

Keywords: PEO-based polymer electrolytes, SN additives, rechargeable Mg–O₂ batteries, pouch-type Mg–O₂ batteries, Mg–O₂ battery reaction mechanisms.

目次

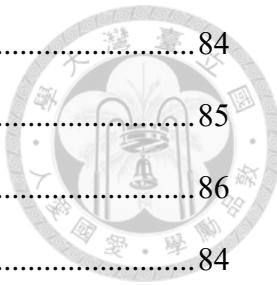


口試委員會審定書.....	I
誌謝.....	II
摘要.....	III
Abstract.....	IV
目次.....	V
圖次.....	IX
表次.....	XIII
第一章 緒論.....	1
1.1 金屬空氣電池之發展與介紹.....	1
1.1.1 金屬氧氣電池.....	2
1.1.1.1 鋰氧氣電池.....	3
1.1.1.2 鈉氧氣電池.....	6
1.1.1.3 鎂氧氣電池.....	10
1.1.2 金屬二氧化碳電池.....	15
1.1.2.1 鋰二氧化碳電池.....	16
1.1.2.2 鈉二氧化碳電池.....	18
1.1.2.3 鎂二氧化碳電池.....	20
1.2 常用於鎂氧氣電池之電解質.....	21
1.2.1 水系電解質.....	22
1.2.2 有機溶劑電解質.....	23
1.2.3 聚合物型固態電解質.....	25
1.3 常用於鎂氧氣電池之陰極材料與觸媒.....	26
1.3.1 碳材料.....	27
1.3.2 貴金屬.....	28



1.3.3 過渡金屬氧化物.....	30
1.3.4 含氮金屬大環化合物.....	31
1.4 常用於鎂電解質之添加劑.....	32
1.4.1 緩蝕劑.....	32
1.4.2 氧化還原介質	34
1.4.3 塑化晶體.....	36
1.5 軟包電池.....	38
1.6 研究動機與目的.....	40
第二章 實驗步驟與儀器分析原理.....	43
2.1 化學藥品.....	43
2.2 實驗步驟.....	45
2.2.1 聚合物電解質之合成.....	45
2.2.2 釤金屬修飾之奈米碳管之合成.....	46
2.2.3 陰極漿料之混合與塗佈.....	47
2.2.4 鈕扣型準固態鎂氧氣電池之組裝.....	48
2.2.5 軟包型準固態鎂氧氣電池之組裝.....	49
2.3 分析儀器與其原理.....	50
2.3.1 X 光繞射儀(X-ray diffractometer; XRD)	50
2.3.2 拉曼光譜儀(Raman spectroscopy).....	52
2.3.3 傅立葉轉換紅外光譜(Fourier-transform infrared spectroscopy; FTIR) ...	54
2.3.4 熱重量與差熱分析儀(thermogravimetric analysis and differential thermal analysis; TGA and DTA).....	56
2.3.5 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM)	57
2.3.6 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy; TEM).....	58
2.3.7 X 光光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)	59

2.3.8 X 光吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy; XAS).....	61
2.3.9 線性掃描伏安法與循環伏安法(linear sweep voltammetry and cyclic voltammetry; LSV and CV).....	63
2.3.10 電化學阻抗頻譜(electrical impedance spectroscopy; EIS).....	65
2.3.11 拉伸試驗機(tensile testing machine)	67
2.3.12 充放電量測儀(cycling machine).....	67
第三章 結果與討論.....	69
3.1 聚合物固態電解質之分析與比較.....	69
3.1.1 交流阻抗量測.....	69
3.1.1.1 定溫下離子電導率隨丁二腈添加比例變化之趨勢.....	69
3.1.1.2 阻抗隨溫度變化之趨勢.....	71
3.1.1.3 鎂離子遷移數量測.....	72
3.1.2 聚合物電解質之成分與結晶度鑑定.....	73
3.1.2.1 X 光繞射鑑定.....	73
3.1.2.2 傳立葉轉換紅外光譜分析.....	75
3.1.2.3 差熱分析量測.....	76
3.1.3 熱重量分析量測.....	77
3.1.4 電化學勢窗口穩定度量測.....	78
3.1.5 拉伸試驗.....	79
3.1.6 表面與橫截面顯微形貌分析.....	80
3.2 準固態鎂氧氣電池之電化學性能表現.....	81
3.2.1 鈕扣型準固態鎂氧氣電池.....	81
3.2.1.1 最大放電測試.....	81
3.2.1.2 循環充放電測試.....	82
3.2.1.3 循環伏安法量測.....	83



3.2.2 軟包型準固態鎂氧氣電池.....	84
3.2.2.1 最大放電測試.....	85
3.2.2.2 LED 應用與發光測試.....	86
3.3 陰極放電產物之鑑定.....	84
3.3.1 X 光繞射鑑定.....	87
3.3.2 拉曼光譜鑑定.....	88
3.3.3 X 光光電子能譜鑑定.....	90
3.3.4 X 光吸收光譜鑑定.....	92
3.3.5 表面顯微形貌與元素分析.....	94
3.4 陽極界面穩定性鑑定.....	97
3.4.1 陽極界面副產物之鑑定.....	98
3.4.2 陽極表面顯微形貌分析.....	99
第四章 結論.....	101
參考文獻.....	102

圖次



圖 1-1 金屬空氣電池之構造示意圖。	2
圖 1-2 Li–O ₂ 電池之結構與反應機制示意圖。	3
圖 1-3 Li–O ₂ 電池陰極反應機制示意圖。	5
圖 1-4 Na–O ₂ 電池結構與反應機制示意圖。	7
圖 1-5 Na–O ₂ 電池之放電反應機制示意圖。	9
圖 1-6 Mg–O ₂ 電池結構與反應機制示意圖。	12
圖 1-7 I ₂ -DMSO 錯合物分解 MgO 之催化機制示意圖。	13
圖 1-8 Mg–O ₂ 放電產物之往返效率比較示意圖。	14
圖 1-9 Li–CO ₂ 電池結構與反應機制示意圖。	18
圖 1-10 Na–CO ₂ 電池結構與反應機制示意圖。	20
圖 1-11 Mg–CO ₂ 電池充放電反應路徑與機制示意圖。	21
圖 1-12 常見之 Mg–O ₂ 電池水系電解質 HER 速率圖。	23
圖 1-13 應用於 Mg–O ₂ 電池之雙層凝膠電解質示意圖。	26
圖 1-14 Mg–O ₂ 之陰極構造示意圖。	27
圖 1-15 氮摻雜之三維多孔石墨烯 SEM 形貌圖。	28
圖 1-16 Pt-Mo/C 陰極材料之 TEM 形貌圖。	29
圖 1-17 Pt-Mo/C 陰極材料之 XRD 成分分析圖。	30
圖 1-18 α-MnO ₂ 奈米線於石墨烯之複合材料合成步驟示意圖。	31
圖 1-19 热裂解 CoTMPP 之 SEM 形貌圖。	32
圖 1-20 硝酸鹽與水楊酸鹽混合緩蝕劑之反應機制示意圖。	34
圖 1-21 氧化還原介質之反應機制示意圖。	35
圖 1-22 漿輪傳輸機制示意圖。	37
圖 1-23 [P1,2,2,4][PF6]四種不同固態相與反應機制示意圖。	38
圖 1-24 軟包型 Li–air 電池製作步驟示意圖。	40

圖 1-25 本研究之應用聚合物電解質之準固態 Mg–O ₂ 電池示意圖。	42
圖 2-1 聚合物電解質之合成步驟之示意圖。	45
圖 2-2 釤金屬修飾之奈米碳管合成實驗步驟示意圖。	46
圖 2-3 陰極漿料之混合與塗佈之實驗步驟示意圖。	47
圖 2-4 鈕扣型準固態鎂氧氣電池之組裝實驗步驟示意圖。	48
圖 2-5 軟包型準固態鎂氧氣電池之組裝實驗步驟示意圖。	49
圖 2-6 本研究使用之分析儀器示意圖。	50
圖 2-7 布拉格繞射之示意圖。	51
圖 2-8 X 光繞射儀實際圖。	52
圖 2-9 拉曼散射示意圖。	53
圖 2-10 拉曼光譜儀實際圖。	53
圖 2-11 傅立葉轉換紅外光譜儀圖譜分析示意圖。	55
圖 2-12 傅立葉轉換紅外光譜儀實際圖。	55
圖 2-13 热重量與差熱分析儀實際圖。	56
圖 2-14 電子束與材料電子產生之庫侖作用示意圖。	57
圖 2-15 掃描式電子顯微鏡實際圖。	58
圖 2-16 穿透式電子顯微鏡實際圖。	59
圖 2-17 X 光光電子能譜儀工作原理示意圖。	60
圖 2-18 X 光光電子能譜儀實際圖。	60
圖 2-19 X 光吸收光譜工作原理示意圖。	61
圖 2-20 X 光吸收光譜實際圖。	62
圖 2-21 電化學分析儀實際圖。	64
圖 2-22 電位測試儀實際圖。	65
圖 2-23 蘭德爾等效電路示意圖。	66
圖 2-24 拉伸試驗機實際圖。	67

圖 2-25 充放電量測儀實際圖。	68
圖 3-1 聚合物電解質之室溫離子電導率隨 SN 添加量變化之趨勢圖。	70
圖 3-2 聚合物電解質(a)阻抗隨溫度變化圖與(b)阿瑞尼斯活化能圖。	71
圖 3-3 聚合物電解質之極化曲線與鎂離子遷移數結果圖。	73
圖 3-4 聚合物電解質之 XRD 圖譜。	74
圖 3-5 PEO 繞射峰之強度與半高寬變化趨勢圖。	75
圖 3-6 聚合物電解質之 FTIR 圖譜。	76
圖 3-7 聚合物電解質之 DTA 結果圖。	77
圖 3-8 聚合物電解質之 TGA 結果圖。	78
圖 3-9 聚合物電解質之電化學勢窗口穩定度結果圖。	79
圖 3-10 聚合物電解質之拉伸試驗結果圖。	80
圖 3-11 聚合物電解質之(a)表面與(b)橫截面 SEM 影像。	81
圖 3-12 鈕扣型準固態 Mg–O ₂ 電池之最大放電測試結果圖。	82
圖 3-13 鈕扣型準固態 Mg–O ₂ 電池之循環充放電測試結果圖。	83
圖 3-14 鈕扣型準固態 Mg–O ₂ 電池之循環伏安法測試結果圖。	84
圖 3-15 軟包型準固態 Mg–O ₂ 電池之最大放電測試結果圖。	86
圖 3-16 軟包型準固態 Mg–O ₂ 電池之(a)開路電壓量測之影像與(b)LED 測試結果之影像。	87
圖 3-17 最大放電之 Mg–O ₂ 電池陰極 XRD 圖譜。	88
圖 3-18 首圈充放電循環與長時間充放電循環之 Mg–O ₂ 電池陰極 XRD 圖譜。	88
圖 3-19 最大放電之 Mg–O ₂ 電池陰極 Raman 圖譜。	89
圖 3-20 首圈充放電循環與長時間充放電循環之 Mg–O ₂ 電池陰極 Raman 圖譜。	90
圖 3-21 最大放電之 Mg–O ₂ 電池陰極 XPS 光譜。	91
圖 3-22 首圈充放電循環與長時間充放電循環之 Mg–O ₂ 電池陰極 XPS 光譜。	92

圖 3-23 經各式充放電條件之 Mg–O ₂ 電池陰極 XAS 光譜。	93
圖 3-24 (a)原始 Ru/CNT 陰極、(b)最大放電、(c)首圈放電、(d)首圈充電及(e)長時間充放電循環之 Mg–O ₂ 電池陰極之 SEM 影像。	95
圖 3-25 原始 Ru/CNT 陰極之(a)TEM 影像與(b)EDS 元素分布圖。	96
圖 3-26 最大放電之 Mg–O ₂ 電池陰極(a)TEM 影像與(b)EDS 元素分布圖。	97
圖 3-27 最大放電之 Mg–O ₂ 電池陽極之 XRD 圖譜。	98
圖 3-28 (a)液態與(b)準固態 Mg–O ₂ 電池陽極表面之 SEM 影像。	99
圖 3-29 (a)首圈放電、(b)首圈充電及(c)長時間充放電循環之 Mg–O ₂ 電池陽極表面之 SEM 影像。	100

表次

表 1-1 各式可充電金屬空氣電池之比較。	15
表 2-1 本研究所使用之化學藥品。	43
表 3-1 Mg–O ₂ 電池陰極 SEM 影像之元素分析結果。	95
表 3-2 Mg–O ₂ 電池陰極 TEM 影像之元素分析結果。	97



第一章 緒論



1.1 金屬空氣電池之發展與介紹

金屬空氣電池(Metal-air battery)為一特殊之電化學電池，其使用金屬或合金作為陽極並以空氣作為陰極反應物進行氧化還原反應以完成充放電，因作為陰極反應物之空氣質量極輕，故金屬空氣電池之能量密度相較其他種類之電池高出許多，甚至高於市面上用途最為廣泛之鋰離子電池達 30 倍之多^[1]，故其被認為於現今最熱門之電動車與無人機等領域具高度潛力與開發性之儲能科技。

不同於鋰離子電池藉鋰離子由電極之富鋰材料嵌入、嵌出機制，金屬空氣電池於電極之電化學機制為一析出與沉積之反應^[2]，陽極處金屬材料將解離並析出金屬離子，經電解質傳導至陰極處與氣體藉化學反應形成放電產物沉積於陰極表面，直至放電產物將陰極材料用於反應之活性位點全數堵塞導致電池失效^[3]，此機制與鋰離子電池大相逕庭，故金屬空氣電池之機制亦為一值得深入研究之議題，後續亦將對此進行一系列之介紹與回顧。

大體而言，金屬空氣電池構造與其他電化學電池相似，均可分為陽極、電解質與陰極三大部分，陽極為金屬材料，如圖 1-1 所示，鋰、鈉、鎂等金屬為金屬空氣電池常見之陽極材料，於此處進行氧化反應，析出金屬離子並解離出電子，電解質負責傳導離子，故常為含金屬離子之鹽類溶液，由隔離膜所承載以避免兩電極直接接觸形成短路，於陰極處將進行還原反應，使金屬離子與氣體分子進行反應而形成放電產物，與陽極與電解質相對單純之構造不同，陰極處由氣體擴散層(gas diffusion layer)、集流層(current collector)及催化層(catalyst layer)三部分組成，氣體擴散層為孔隙材料，負責將反應氣體如氧氣導入電池內部，集流層為高電子電導率之材料，負責傳導電子以確保外電路之流通，催化層負責提供反應活性位點並以電催化形式幫助還原反應之進行，為陰極最主要反應發生處，亦可於此處觀察放電產物之生成^[4]，上述各結構詳細之內部機制將於後續之章節進行更

完整之說明與介紹。

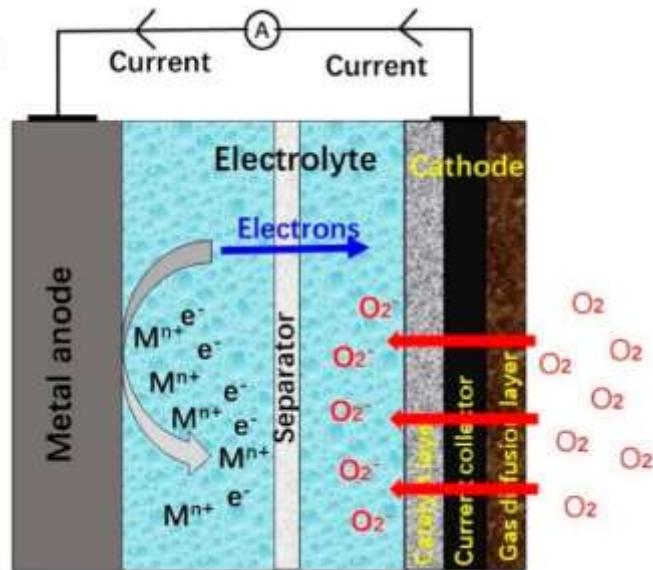


圖 1-1 金屬空氣電池之構造示意圖。^[4]

1.1.1 金屬氧氣電池

空氣之組成包含 78% 之氮氣(N_2)、21% 之氧氣(O_2)及近 1% 之氩氣(Ar)，因 N_2 與 Ar 屬化性安定之氣體，不易與其他物質進行化學反應，而 O_2 不僅含量豐富易取得，且其化性合適易進行氧化還原等化學反應，故 O_2 成為金屬空氣電池內反應氣體之熱門候選^[5]，此些使用 O_2 作為反應氣體之金屬空氣電池亦可稱作金屬氧氣電池(metal– O_2 battery)，如圖 1-2 所示，於金屬空氣電池之相關研究可謂重中之重，其充放電反應機制亦為不可忽視之核心研究，於放電過程中陽極處受氧化而解離出金屬離子，而陰極處將由 O_2 受還原並與金屬離子相結合，此反應稱之為氧氣還原反應(oxygen reduction reaction; ORR)，而於充電過程中陽極表面將沉積出一層金屬，陰極處放電產物將受氧化而分解並析出氧氣，此反應稱之為氧氣析出反應(oxygen evolution reaction; OER)^[6]，ORR 與 OER 二反應與電池電容量與循環壽命等重要電化學表現更可謂息息相關，故以下章節將針對各式金屬氧

氣電池與其充放電機制進行說明與介紹。



1.1.1.1 鋰氧氣電池

鋰氧氣($\text{Li}-\text{O}_2$)電池以鋰金屬作為陽極材料、氧氣作為陰極反應物，於單價之金屬空氣電池之中， $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池具最高之理論開路電壓(2.96 V vs. SHE)與能量密度(3458 Wh kg^{-1})^[7]，此能量密度為約鋰離子電池 10 倍佳，其構造如圖 1-2 所示。

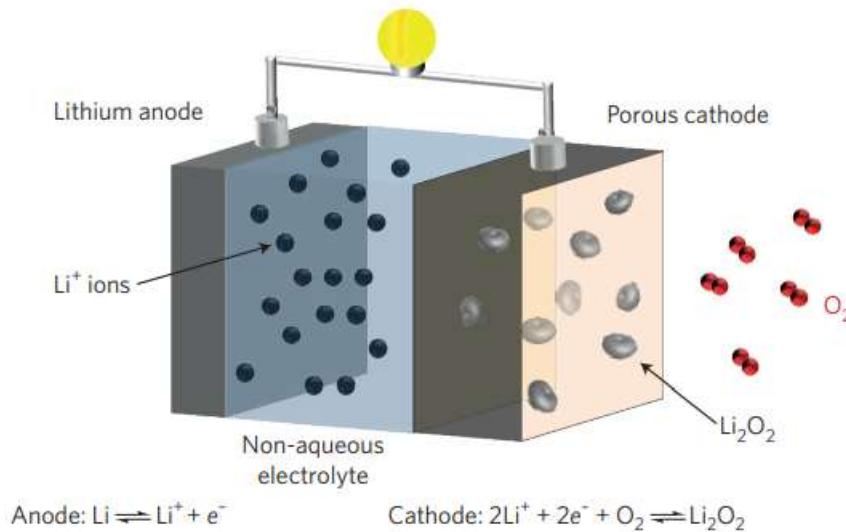


圖 1-2 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池之結構與反應機制示意圖。^[8]

$\text{Li}-\text{O}_2$ 電池之應用始於 1996 年，由 Abraham 等人^[9]所揭示，藉鋰金屬作為陽極、含鈷催化劑之混合碳材作為陰極並由聚丙烯腈(polyacrylonitrile; PAN)為主體之聚合物電解質組成一可充電 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池，具 2.85 V 之開路電壓與 1400 mAh g^{-1} 之電容量，可惜於當時並未獲得過多關注。然於 2006 年 Ogasawara 等人^[10]針對 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池之充放電機制進行研究，藉 X 光繞射分析儀(X-ray diffractometer; XRD)可得知 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池之放電產物為過氧化鋰(Li_2O_2)，便針對於充放電時 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池之陰極揭示可能之反應機制為放電時陽極解離出之鋰離子將藉電解質傳遞並與外電路之電子一同與 O_2 形成 Li_2O_2 ，充電時則反應可逆進行，由 Li_2O_2 分解回鋰

離子與電子，其反應式如式 1-1 所示：

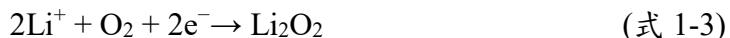


於此機制下 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池可具超過 50 圈之循環壽命，儘管電容量將隨循環壽命之增加而具衰退之趨勢，卻可經 50 圈充放電循環後仍維持近原先電容量之 60%，且若將 O_2 電極加以優化，可具更佳之電化學表現，然此文獻亦提及於充電過程中仍具充電電位遠高於放電電位此一隱憂，認為須添加催化劑以降低過電位，並揭示二氧化錳(MnO_2)等過渡金屬氧化物為具催化效果之潛在材料。經此文獻報導， $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池引起眾多學者之關注，亦博得學界發展 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池催化劑之重視，為 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池之催化劑應用領域之先河。

然 Aurbach 等人^[8]於 2016 年再對 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池之充放電機制進行更深入之研究並揭示更詳細之解釋，此充放電機制普遍受學者認同而被視為 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池現今最完整之反應機制，其具體內容如下：放電過程陽極處將鋰金屬解離為鋰離子與電子，其反應式如式 1-2 所示：



而陰極處則依過電位大小等條件具不同機制，若為高過電位之情況下，陰極反應較單純， O_2 與傳遞至陰極之鋰離子與電子進行反應，於陰極表面還原沉積形成一層 Li_2O_2 薄膜，此為 ORR 反應，其反應式如式 1-3 所示：

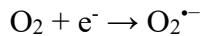


然若為低過電位之情況下，則陰極處又依電解質溶解鋰離子能力強弱而具不同之機制，可細分為電解質溶液機制與陰極表面機制，如圖 1-3 所示：

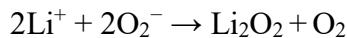
(一)電解質溶液機制：若電解質溶解鋰離子能力較強，解離出之電子將經外電路傳遞至陰極，先與 O_2 進行反應形成超氧自由基陰離子($\text{O}_2^{\cdot-}$)，此為 ORR 反應， $\text{O}_2^{\cdot-}$ 與由陽極傳遞至陰極之鋰離子反應於電解質溶液中形成 Li_2O_2 與 O_2 ，少部分則於陰極表面與鋰離子反應形成 Li_2O_2 ，此機制強調多數 Li_2O_2 粒子由電解質溶液中生成，並於電解質溶液具可溶性，故稱為電解質溶液機制，其反應式如式 1-



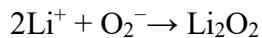
4 至式 1-6 所示：



(式 1-4)



(式 1-5)



(式 1-6)

(二)陰極表面機制：若電解質溶解鋰離子能力較弱，則 O_2 將同時與傳遞至陰極之鋰離子與電子進行反應形成超氧化鋰(LiO_2)中間體，因其於熱力學與動力學並非穩定，故 LiO_2 將繼續與鋰離子與電子進行反應形成更穩定之 Li_2O_2 ，或自身發生歧化反應(disproportionation)以形成 Li_2O_2 並析出 O_2 ，此機制認為 Li_2O_2 皆由陰極表面生成一層膜，於電解質溶液不具可溶性，稱之為陰極表面機制，其反應式如式 1-7 至式 1-9 所示：



(式 1-7)



(式 1-8)



(式 1-9)

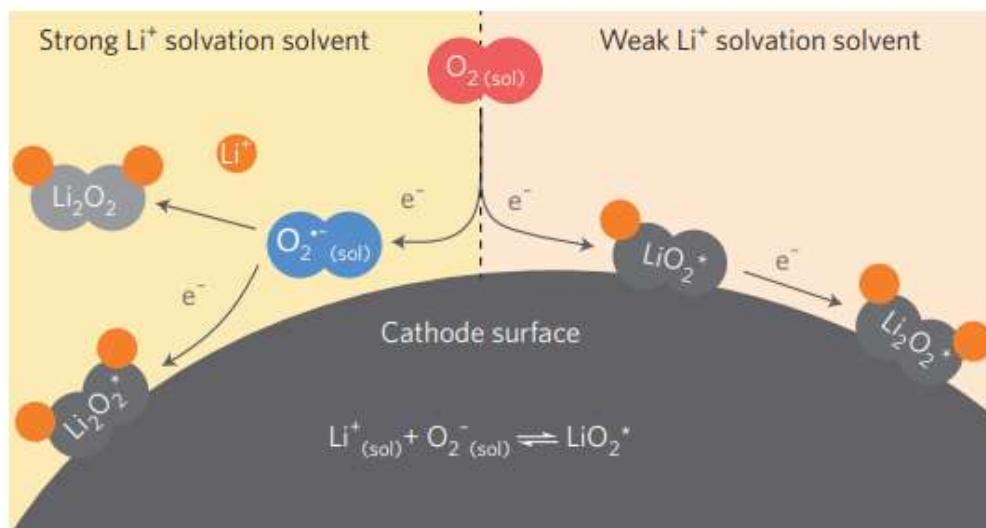
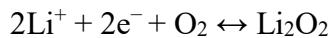


圖 1-3 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池陰極反應機制示意圖。^[8]

結合陰陽兩電極之半反應式後可得 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池放電之總反應式，理論之電池電壓為 2.96 V，充電時則反應可逆進行，由 Li_2O_2 分解回鋰離子、 O_2 及電子，鋰離子與電子將按原反應路徑傳遞回陽極，並於其表面沉積一層鋰金屬，而 O_2 則被

析出，為 OER 反應，其電池總反應式如式 1-10 所示：



(式 1-10)

Li–O₂ 電池因高能量密度之優勢，故廣為眾學者所研究發展，然因 Li₂O₂ 於熱力學不易被可逆分解，造成 Li–O₂ 電池過電位超過 1 V^[11]，另外於系統內需提供過量電解質以提供整個放電過程之離子導電介質，此過量電解質將使 Li–O₂ 電池能量密度下降，加上其他必要之材料，Li–O₂ 電池整體之電容量與能量將降低 20%至 30%，為此尋找合適之觸媒材料以改善 Li–O₂ 電池過電位，並改善過量材料造成能量密度下降之問題，為 Li–O₂ 電池邁入商業化階段應解決之一大課題。

[12]

1.1.1.2 鈉氧氣電池

鈉氧氣(Na–O₂)電池以鈉金屬作為陽極材料、氧氣作為陰極反應物，如圖 1-4 所示，因鈉與鋰同為第一族化合物，即鹼金屬化合物，於化學性質等表現預期將與鋰較為相似，加上其含量豐富，於地殼含量約具 2.27%，顧慮目前鋰金屬本身含量稀少，於地殼含量不足 0.01%，加上因開發問題導致資源稀缺，與伴隨而來之昂貴價格，Na–O₂ 電池作為取代鋰離子電池與 Li–O₂ 電池之熱門候選引起眾多學者之關注與研究。^[13]

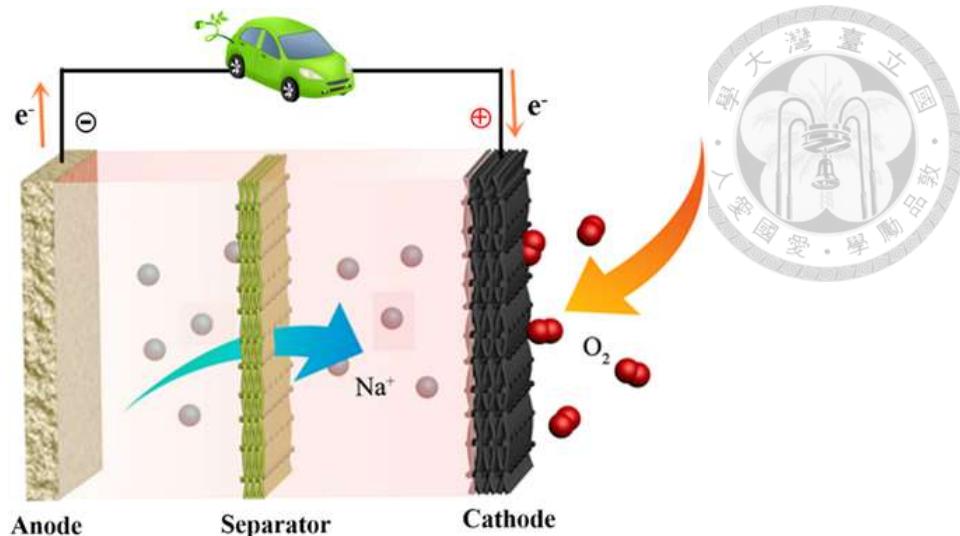


圖 1-4 Na-O₂ 電池結構與反應機制示意圖。^[14]

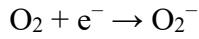
Na-O₂ 電池之研究始於 2011 年，由 Peled 等人^[15]所揭示，其嘗試使用鈉金屬替代鋰金屬，意圖改善 Li-O₂ 電池數項難以避免之缺點，同時為避免枝晶(dendrite)形成造成電池短路，反應溫度調整為 105°C 高於鈉金屬之熔點 97.8°C，使鈉金屬熔融成液態並避免生成鈉枝晶，所組裝之 Na-O₂ 電池具 140 圈之循環壽命並具 85% 之法拉第效率(Faradaic efficiency)。然隨著 Na-O₂ 電池之相關研究逐漸發展，目前學界針對 Na-O₂ 電池之主要放電產物並無定論，無論過氧化鈉(Na₂O₂)抑或超氧化鈉(NaO₂)皆為可能主要放電產物，對於造成此差異之成因亦無明確之結論，其中由 Bender 等人^[16]於 2016 年所揭示之一主流學說認為造成放電產物種類之差異源自於系統內空氣之水分含量，如圖 1-5 所示：

(一) 若水分含量遠小於超氧根離子含量時，放電產物將為 NaO₂：

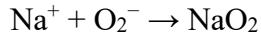
此機制似 Li-O₂ 電池，陽極由鈉金屬氧化解離成鈉離子與電子，其反應式如式 1-11 所示：



而電子隨外電路傳導至陰極與 O₂ 分子先還原反應成超氧根離子(O₂⁻)，為 ORR 反應，隨後陽極處解離出之鈉離子隨電解質傳導至陰極處與 O₂⁻反應於陰極表面形成放電產物 NaO₂，其反應式如式 1-12 至式 1-13 所示：



(式 1-12)



(式 1-13)

結合陰陽兩電極之半反應式後可得 $Na-O_2$ 電池放電之總反應式，理論之電池電壓為 2.27 V，充電時則反應可逆進行，由 NaO_2 分解回鈉離子、 O_2 及電子，鋰離子與電子將按原反應路徑傳遞回陽極，並於其表面沉積一層鈉金屬，而 O_2 則被析出，為 OER 反應，其電池總反應式如式 1-14 所示：



(式 1-14)

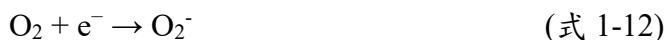
(二) 若水分含量近似於超氧根離子含量時，放電產物將為 Na_2O_2 ：

於此條件下陽極同樣由鈉金屬氧化解離成鈉離子與電子，其反應式如式 1-11 所示：



(式 1-11)

電子傳導至陰極與 O_2 分子還原反應成 O_2^- ，為 ORR 反應，然不同處為此時因系統內之水分含量過高， O_2^- 易於此高水分環境中溶解並反應成過氧根離子(O_2^{2-})與 O_2 ，亦即歧化反應之發生，而 O_2^{2-} 將與鈉離子反應形成放電產物 Na_2O_2 ，其反應式如下所示：



(式 1-12)



(式 1-17)



(式 1-18)

結合陰陽兩電極之半反應式後可得 $Na-O_2$ 電池放電之總反應式，理論之電池電壓為 2.33 V，充電時則反應可逆進行，由 Na_2O_2 分解回鈉離子、 O_2 及電子，鋰離子與電子將按原反應路徑傳遞回陽極，並於其表面沉積一層鈉金屬，而 O_2 則被析出，為 OER 反應，其電池總反應式如式 1-19 所示：



(式 1-19)

以熱力學角度而言，形成 NaO_2 與 Na_2O_2 之自由能變化極為接近，甚至 Na_2O_2 略高於 NaO_2 ，然考量到尺寸造成之熱力學穩定性差異與動力學等諸多因素，仍

存在諸多條件有利 NaO_2 成核，故多數 $\text{Na}-\text{O}_2$ 電池陰極之鑑定仍以觀察至 NaO_2 作為放電產物居多，然系統內之水氣濃度為一大影響反應途徑之潛在變因，造成電池之不同理論電池電壓與能量密度，雖對於機制仍具諸多未解之處，水氣濃度仍為值得探討之因素，期許由機制探討中得知提升 $\text{Na}-\text{O}_2$ 電池表現之相關參數。

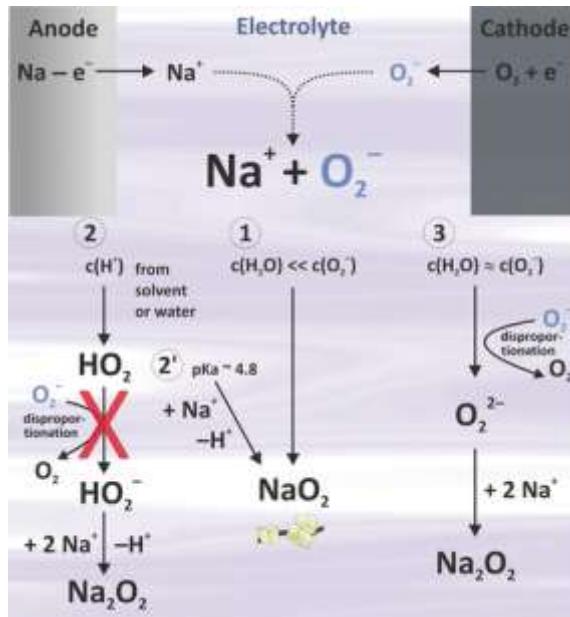


圖 1-5 $\text{Na}-\text{O}_2$ 電池之放電反應機制示意圖。^[16]

綜合二種機制， $\text{Na}-\text{O}_2$ 電池之理論開路電壓為約 2.3 V 而能量密度為 1100 Wh kg⁻¹，與 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池 2.96 V 之理論開路電壓與 3458 Wh kg⁻¹ 之能量密度表現相比皆較低，然 $\text{Na}-\text{O}_2$ 電池於充電時過電位僅約 0.2 V，遠優於 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池超過 1 V 之過電位，說明 $\text{Na}-\text{O}_2$ 電池具較佳之充放電循環效率，加上 Na 金屬價格相對低廉，使 $\text{Na}-\text{O}_2$ 電池之開發成本亦相對 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池降低許多，故 $\text{Na}-\text{O}_2$ 電池展現不遜於 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池之開發潛力與應用性^[17]，然除尚未明確之反應機制，具高反應活性之鈉陽極穩定性亦仍具一層疑慮，除鈉枝晶之生成可能刺穿隔離膜導致電池短路，引起電池表現與安全性之問題^[18]，鈉陽極之高反應活性與高還原性易使其與電解質之成分形成副反應^[19-22]，造成電解質之分解與鈉陽極之循環使用率下降，影響 $\text{Na}-\text{O}_2$ 電池於長時間條件下之循環表現，為此研發可顯著改善 $\text{Na}-\text{O}_2$

電池陽極穩定性之策略如添加觸媒材料或電解質添加劑以提昇電池表現成為 Na–O₂ 電池邁向商業實用化之一大關鍵^[23,24]，以目前而言仍需更深入之研究與技術開發。



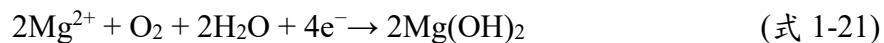
1.1.1.3 鎂氧氣電池

鎂氧氣(Mg–O₂)電池以鎂金屬或含鎂合金作為陽極材料、氧氣作為陰極反應物，如圖 1-6 所示，於各種可充電之多價金屬空氣電池中，Mg–O₂ 電池具較高之能量密度(3905 Wh kg⁻¹)與較高之理論開路電壓(2.95 V vs. SHE)而受到高度關注^[25]，加上鎂金屬於地表含量豐富，約佔 2.08%^[26]，亦具較低廉之成本，被視為一種極具開發潛力之金屬空氣電池技術。

Mg–O₂ 電池之充放電反應機制將隨選用之電解質種類不同而產生差異，大體可分為水系(aqueous)電解質體系與非水系(nonaqueous)電解質體系，若其為水系電解質體系^[27]，因其電化學反應不具可逆性，故僅可作為一次性電池(primary cell)使用，放電時陽極之鎂金屬將解離出鎂離子與電子，其陽極反應式如式 1-20 所示：



鎂離子經電解質傳導至陰極後將與 O₂、電解質中之水分與經外電路傳導至陰極之電子反應生成放電產物氫氧化鎂(Mg(OH)₂)，為一 ORR 反應，其陰極反應式如式 1-21 所示：



結合陰陽兩電極之半反應式後可得水系電解質 Mg–O₂ 電池放電之總反應式，理論之電池電壓經計算為 3.09 V (vs. Mg²⁺/Mg)，其總反應式如式 1-22 所示：



若 Mg–O₂ 電池為非水系電解質體系^[28]，則其電化學反應具可逆性，可藉由

外界提供能量分解放電產物以進行逆反應，亦即為充電反應，故使用非水系電解質之 Mg–O₂ 電池可作為二次電池(secondary battery)進行應用，放電時陽極同樣進行氧化反應解離出鎂離子與電子，同式 1-20，然不同處為陰極側具兩種反應途徑，其一為二電子機制：一莫耳鎂離子與一莫耳氧分子與兩莫耳之電子反應生成放電產物過氧化鎂(MgO₂)，另一為四電子機制： 兩莫耳鎂離子與一莫耳氧分子與四莫耳之電子反應生成放電產物氧化鎂(MgO)，兩種不同機制之陰極反應式如式 1-23 至式 1-24 所示：



結合陰陽兩電極之半反應式後可得非水系電解質 Mg–O₂ 電池放電之總反應式，理論之電池電壓經計算可得二電子機制為 2.91 V (vs. Mg²⁺/Mg)與四電子機制為 2.95 V (vs. Mg²⁺/Mg)，其兩總反應式如式 1-25 至式 1-26 所示：



當 Mg–O₂ 電池充電時，反應將可逆進行，所輸入之能量將放電產物分解回鎂離子、O₂ 及電子，為一 OER 反應，鎂離子將經電解質傳導回陽極於表面沉積一層鎂金屬。

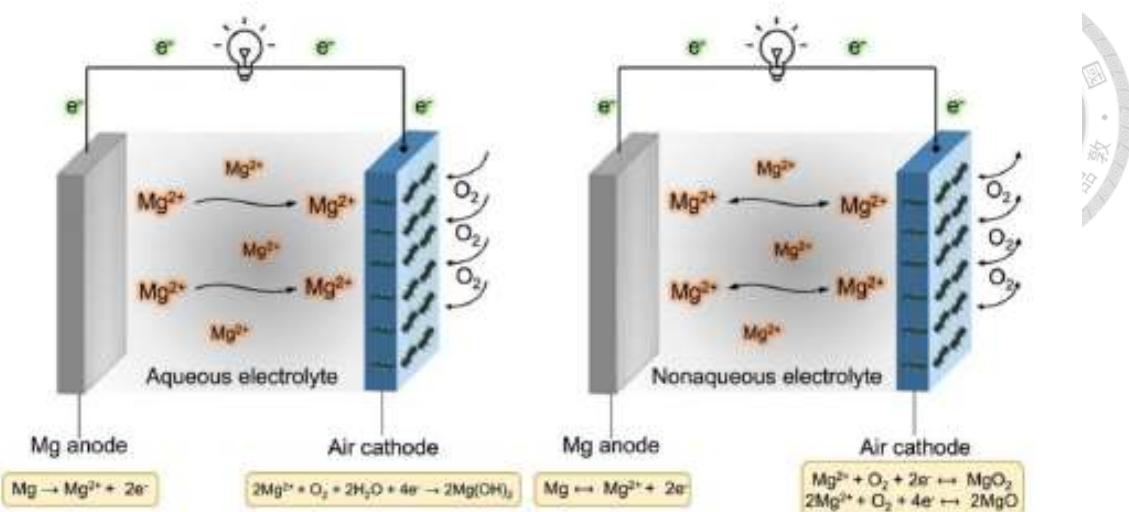


圖 1-6 Mg–O₂ 電池結構與反應機制示意圖。^[7]

二次鎂氧氣電池，亦稱可充電鎂氧氣電池(rechargeable Mg–O₂ battery)最早於2013年 by Shiga 等人^[29]所揭示，其使用碘(Iodine; I₂)添加於有機溶劑電解質二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide; DMSO)形成錯合物(complexes)作為具催化能力之電解質，藉其催化性能協助分解放電產物MgO以改善充電反應之進行，並針對此催化機制揭示一完整之解釋，如圖 1-7 所示，此一條件下之 Mg–O₂ 電池充電至約 2 V 即可完全分解 MgO 並可完成 4 圈穩定之充放電循環，另外 I₂ 於後續之研究認定為一種氧化還原介質，為具催化劑性質之電解質添加劑，故此研究亦開啟氧化還原介質於 Mg–O₂ 電池應用之先河。

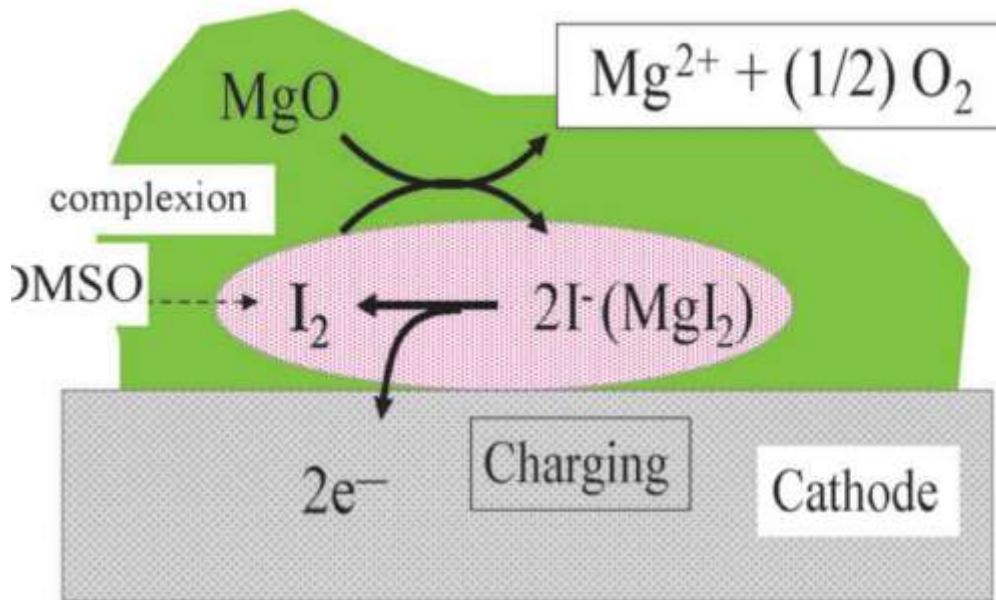


圖 1-7 I_2 -DMSO 錯合物分解 MgO 之催化機制示意圖。^[29]

2015 年 Vardar 等人^[28]針對二次鎂氧氣電池之放電產物與反應途徑進行深入之機制探討，其基於熱力學建立合理之 $Mg-O_2$ 電池反應機制，認為氧氣將先還原成超氧根離子(O_2^-)，接著鎂離子與超氧根離子形成 MgO ，最後分解為 MgO 與 O_2 ，此一反應途徑相似於其他金屬空氣電池為一「電化學—化學—化學」(electrochemical-chemical-chemical; ECC)機制，另外 Smith 等人^[30]更於 2016 年使用第一原理計算研究兩種放電產物 MgO 與 MgO_2 各自之數種反應機制，發現使用 MgO_2 作為中間體(intermediate)之反應途徑可顯著降低過電位並使往返效率(round trip efficiency)提升至 90%，認為以 MgO_2 作為放電產物將具較優異之電化學表現，如圖 1-8 所示。

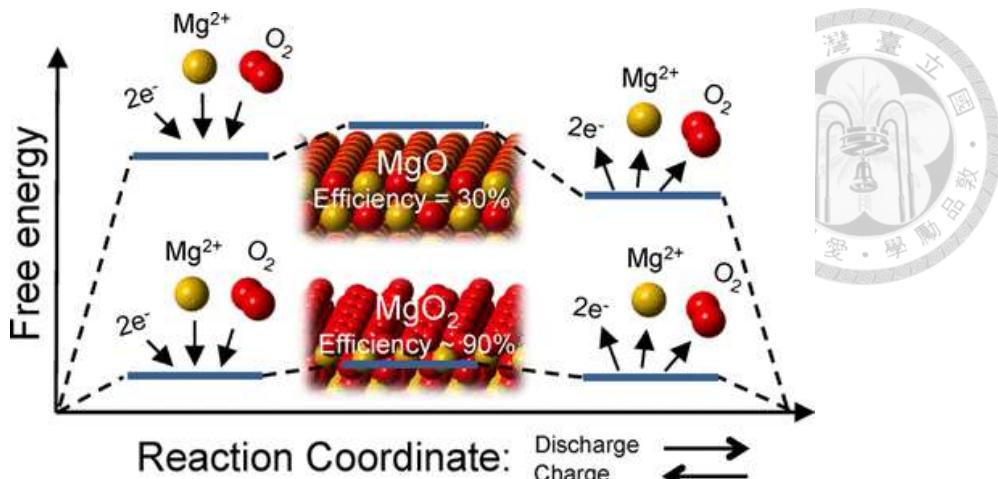


圖 1-8 Mg-O₂ 放電產物之往返效率比較示意圖。^[30]

Mg-O₂ 電池雖理論上具高於 Li-O₂ 電池之能量密度與相近之理論開路電壓，然因其陰極側因鎂離子為二價元素，無論為二電子抑或四電子反應途徑，其 ORR 反應動力學皆過於緩慢^[26]，導致其實際電壓僅約 1 V，無法真實反映其電池表現，一定程度上限縮 Mg-O₂ 電池之電化學表現，加上放電產物 MgO 與 MgO₂ 為無法溶於電解質之絕緣體^[7]，若需可逆分解則不可避免得施予較高之電壓驅使其分解，造成過高之過電位與循環壽命表現不佳，故多數 Mg-O₂ 電池相關研究仍集中於一次性電池之應用，然若可克服上述之缺點，相信其可展現不遜於 Li-O₂ 電池與 Na-O₂ 電池之表現，加上鎂金屬成本低廉，Mg-O₂ 電池之開發性與潛在價值更勝 Li-O₂ 電池與 Na-O₂ 電池，為此電極材料之選用、電解質添加劑之開發與陰極觸媒之應用等面向皆成為 Mg-O₂ 電池表現可否更上層樓之關鍵因素，故仍需針對這些項目進行更加深入且具應用性之探討與開發。

表 1-1 各式可充電金屬空氣電池之比較。^[7,17]

	Li–O ₂ 電池	Na–O ₂ 電池		Mg–O ₂ 電池	
放電產物	Li ₂ O ₂	NaO ₂	Na ₂ O ₂	MgO	MgO ₂
陽極材料豐度(%)	< 0.01%	2.27%		2.08%	
理論開路電壓(V)	2.96	2.27	2.33	2.95	2.91
理論能量密度(Wh kg ^{−1})	3458	1108	1605	3905	2751

1.1.2 金屬二氧化碳電池

有鑑於近年全球暖化日益加劇，造成各地氣候與生態大幅變化，使得再生能源之研究與開發不可忽視，期許取代化石燃料之使用，從而減少碳足跡之產生，同時一部分學者揭示直接再利用空氣中如二氣化碳等溫室氣體，亦可減緩改善溫室效應之危害，諸如碳捕集(carbon capture)、碳轉化(carbon conversion)及碳封存(carbon sequestration)亦成為有效應對氣候變化之方法。^[31]

其中，金屬二氧化碳電池(metal–CO₂ battery)為使用 CO₂ 作為反應氣體之金屬空氣電池，結合金屬空氣電池高能量密度之優點與 CO₂ 捕集之功能，不僅有效利用空氣中之 CO₂ 亦可產生電能，於同時解決能源與氣候具雙管齊下之效，被視為一項獨特且經濟高效之 CO₂ 利用技術。^[32]

金屬二氧化碳電池與金屬氧氣電池之充放電機制極為相似卻不盡相同，主因金屬二氧化碳電池使用 CO₂ 作為反應氣體，放電過程中金屬陽極雖同樣解離為金屬離子，但陰極處將由 CO₂ 被還原而非 O₂，此反應稱之為二氣化碳還原反應(carbon dioxide reduction reaction; CDRR)，同理，於充電過程中陽極將於表面沉積一層金屬，而陰極處放電產物將遭氧化而分解並析出 CO₂，此反應稱之為二氣

化碳析出反應(carbon dioxide reaction; CDER)，CDRR 與 CDER 二反應同樣影響金屬二氧化碳電池之電容量與循環壽命等重要電化學表現，故亦為金屬二氧化碳電池中核心之研究項目。



1.1.2.1 鋰二氧化碳電池

2013 年 Xu 等人^[33]首次揭示一次性之鋰二氧化碳(Li–CO₂)電池並使用 XRD 觀察至陰極處碳酸鋰(Li₂CO₃)之生成，放電時陽極解離出之鋰離子將藉電解質傳導並與外電路之電子一同與 CO₂ 反應形成 Li₂CO₃ 與非晶(amorphous)碳，理論之電池電壓為 2.80 V，其反應式如式 1-27 所示：

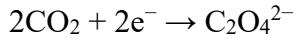


2014 年 Liu 等人^[34]研發出可充電之 Li–CO₂ 電池，可於 30 mA g⁻¹ 之電流密度條件下具近 10000 mAh g⁻¹ 之可逆電容量與 9 圈之穩定循環壽命，同時於放電過程時觀察至陰極表面具 Li₂CO₃ 與鮮少非晶碳之生成，並於充電過程觀察至 Li₂CO₃ 之分解，至此 Li₂CO₃ 普遍被視為 Li–CO₂ 電池可能之主要放電產物。

2016 年 Yang 等人^[35]針對 Li–CO₂ 電池之充電機制進行一系列之研究，先藉由熱力學計算得出三種可行之充電機制方程式，再藉實驗設計排除眾多可能性，最終得出於初期之充電過程中 Li₂CO₃ 將降解形成鋰離子、CO₂ 及 O₂⁻，而 O₂⁻ 將與氧化形成之 O₂ 一同與電解質溶劑進行反應導致最終將消耗掉，而 2017 年 Hou 等人^[36]針對 Li–CO₂ 電池之放電機制進行更深入之探討與研究，其內容如下：放電時陽極處由鋰金屬解離出鋰離子與電子，其陽極反應式如式 1-2 所示：



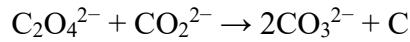
經外電路傳導之電子至陰極後先與 CO₂ 發生 CDRR 反應形成草酸根離子(C₂O₄²⁻)中間體，因其於熱力學性質不穩定，隨後 C₂O₄²⁻ 將發生兩次歧化反應形成碳酸根(CO₃²⁻)與非晶碳，最後 CO₃²⁻ 再與傳導至陰極之鋰離子反應形成 Li₂CO₃，其陰極反應式如式 1-28 至式 1-31 所示：



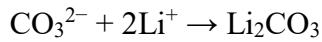
(式 1-28)



(式 1-29)

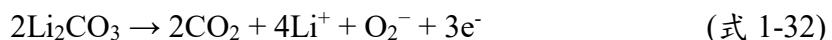


(式 1-30)

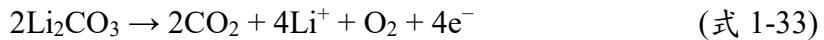


(式 1-31)

而 Qiao 等人^[37]亦於 2017 年針對先前所發表之 Li–CO₂ 電池充電機制揭示更詳細之解釋，其發現電流密度為影響 Li–CO₂ 電池充電機制不同之一大因素，當 Li–CO₂ 電池於低電流密度充電時，Li₂CO₃ 將分解為鋰離子、CO₂、O₂[−]及電子，其反應式如式 1-32 所示：



但若 Li–CO₂ 電池於超過 2000 mA g^{−1} 之高電流密度進行充電時，O₂[−]將於此條件下直接氧化成 O₂，故 Li₂CO₃ 將分解為鋰離子、CO₂、O₂ 及電子，其反應式如式 1-33 所示：



Li–CO₂ 電池之構造如圖 1-9 所示，儘管其作為少數可直接捕獲並利用溫室氣體之儲能技術，可謂同時解決能源議題與全球暖化議題之不二人選，然不僅對 Li–CO₂ 電池之電化學機制仍具諸多待解決之問題，Li–CO₂ 電池之放電產物 Li₂CO₃ 具超過 5.1 V 之能隙，作為絕緣體阻礙熱力學反應之進行，導致往往需施予更高之電壓以完成可逆分解，造成過高之過電位與較差之循環壽命^[38]，故於實用化與商用化之階段 Li–CO₂ 電池仍具諸多問題與限制應克服。

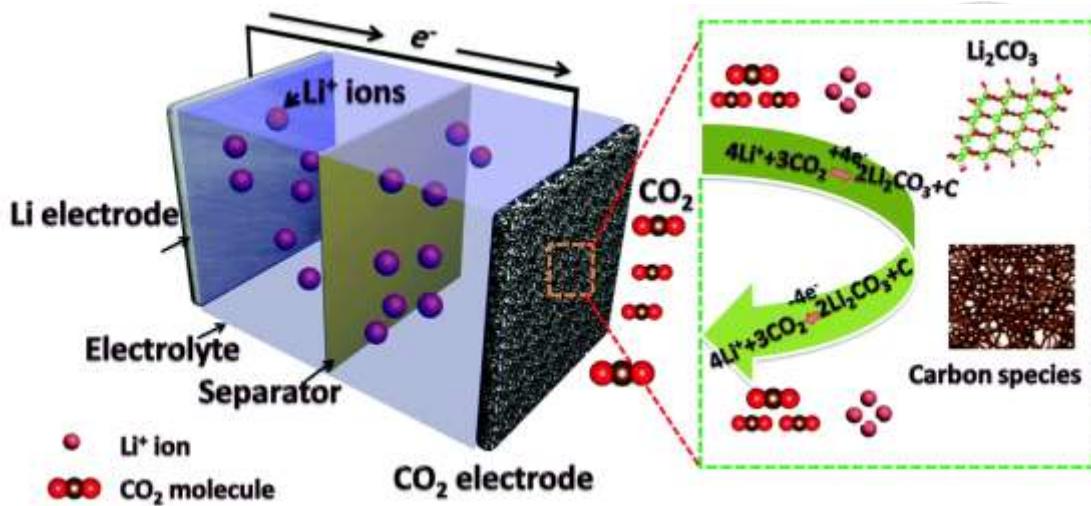


圖 1-9 Li-CO₂ 電池結構與反應機制示意圖。^[39]

1.1.2.2 鈉二氧化碳電池

於 2013 年 Das 等人^[40]嘗試將 CO₂ 混合 O₂ 通入非水系電解質 Na-O₂ 電池以提升電池表現，作為首位將 CO₂ 引入鈉金屬空氣電池系統之先驅，然論及純鈉二氧化碳(Na-CO₂)電池之研究則須至 2016 年 Hu 等人^[41]首先研發出於室溫環境下可充電之 Na-CO₂ 電池，成為 Na-CO₂ 電池研究之先驅，其藉四甘醇二甲醚(tetraethylene glycol dimethyl ether; TEGDME)修飾多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotube; MWCNT)以塗佈於鎳網(nickel mesh)上形成具三維連續多孔結構、高電導率且具良好電解液濕潤性之陰極，所組裝之 Na-CO₂ 電池可於 1 A g⁻¹ 之電流密度與 2000 mAh g⁻¹ 之截止電容量條件下可具 200 圈循環壽命表現，並藉原位拉曼光譜儀(*In situ* Raman)觀察放電產物為碳酸鈉(Na₂CO₃)，其特徵峰強度隨放電過程而增加並隨充電過程而減少，對應放電產物 Na₂CO₃ 經放電而生成且經充電而可逆分解之現象，此外其亦使用穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope; TEM)與電子能量損失光譜 (electron energy loss spectroscopy; EELS)觀察到放電產物非晶碳之生成，且其峰值經充電後將銳減，說明非晶碳之可逆分解，並藉 CO₂ 分析儀證實充電過程中 CO₂ 之析出，綜合上述結果揭示可能之充放電機制為放電時陽極處鈉金屬解離出鈉離子與電子，其反應式如式 1-11

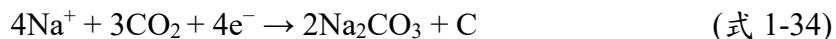


所示：



(式 1-11)

當鈉離子經電解質傳導至陰極，其將與 CO_2 與經外電路傳導之電子反應形成放電產物 Na_2CO_3 與非晶碳，為一 CDRR 反應，其反應式如式 1-34 所示：



結合陰陽兩電極之半反應式後可得 $\text{Na}-\text{CO}_2$ 電池放電之總反應式，理論之電池電壓經計算可得為 2.35 V (vs. Na^+/Na)，充電時則反應依原路徑可逆進行，其總反應式如式 1-35 所示：



$\text{Na}-\text{CO}_2$ 電池之結構與反應機制如圖 1-10 所示，然關於其更深入詳細之充放電機制，包含陽極與陰極各自之反應仍須藉設計其他研究方法以進行更深入之探討與驗證，加上目前關於 $\text{Na}-\text{CO}_2$ 電池之研究屬較為新興且稀少，尚具諸多條件與限制應克服，然 Hu 等人^[41]已展現出可充電 $\text{Na}-\text{CO}_2$ 電池優異之充放電循環表現，且 $\text{Na}-\text{CO}_2$ 電池與 $\text{Li}-\text{CO}_2$ 電池之機制具高度相似性，故 $\text{Na}-\text{CO}_2$ 電池成為替代 $\text{Li}-\text{CO}_2$ 電池之潛在候選，唯考量其與 $\text{Li}-\text{CO}_2$ 電池同具放電產物難以分解導致過電位過高與循環壽命表現不佳之問題，須發展適當之觸媒材料或揭示可行之解決方法，方可使 $\text{Na}-\text{CO}_2$ 電池邁入實用商品化之階段。

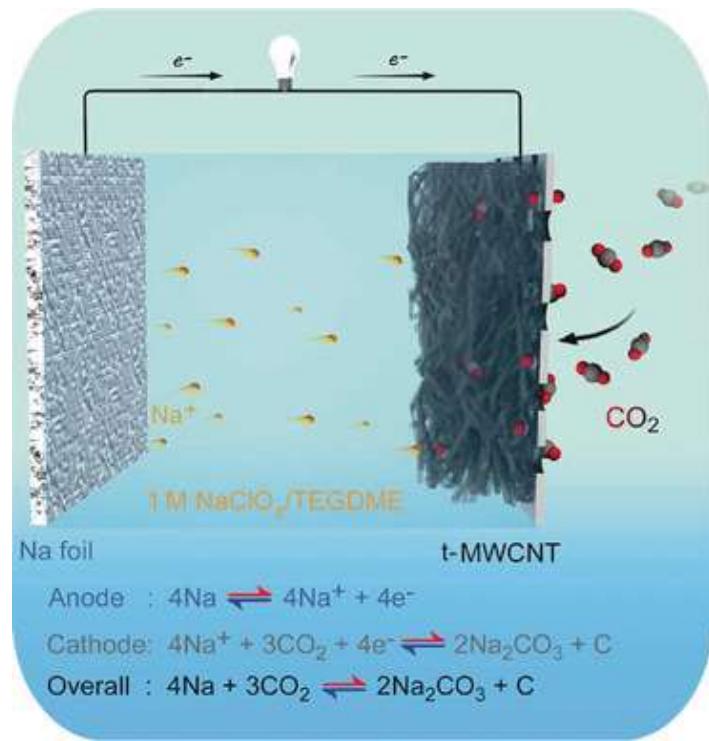


圖 1-10 Na-CO₂ 電池結構與反應機制示意圖。^[41]

1.1.2.3 鎂二氧化碳電池

最早關於鎂二氧化碳(Mg-CO₂)電池之研究同樣需追溯至 2013 年 Xu 等人^[33]之研究，除 Li-CO₂ 電池，作者認為如鎂等其他金屬陽極材料亦可引入此一次性金屬二氧化碳電池系統，但所組裝之 Mg-CO₂ 電池僅具約 250 mAh g⁻¹ 如此較差之電容量表現，且對於其充放電反應機制亦無更深入之研究與探討，直至 2021 年 Kim 等人^[42]發表一項可充電之無隔離膜 Mg-CO₂ 電池，不僅於 20 mA cm⁻² 之電流密度條件下具優異之 80 圈循環壽命表現，更具高達 92% 之法拉第效率，此一結果使近期關於 Mg-CO₂ 電池之研究具增加之趨勢，且於 2023 年 Jayan 等人^[43]針對 Mg-CO₂ 電池可能之充放電機制進行一系列之研究，如圖 1-11 所示，其認為依熱力學而言因 MgC₂O₄ 具較低之成核過電位，故 Mg-CO₂ 電池於放電過程中應生成 MgC₂O₄ 作為中間放電產物，然其最終將發生歧化反應分解為 MgCO₃、MgO、C 等物質，使 MgCO₃ 成為最終之放電產物，與其他 Mg-CO₂ 電池僅觀察至 MgCO₃ 之結果相呼應。於 2024 年 Liu 等人^[44]使用電紡絲(electrospinning)法將

碳化鉬(Mo₂C)奈米點嵌入碳纖維，作為 Mg–CO₂ 電池之陰極材料，以提供反應位點與高效之離子與電子傳導途徑，所組裝之 Mg–CO₂ 電池可於 800 mA g^{−1} 之電流密度條件下具 4398 mAh g^{−1} 之放電電容量表現。

整體而言，Mg–CO₂ 電池之相關研究仍相當稀少，可能之原因不乏較低之放電電位與較差之電容量表現導致其難以博得學界之青睞，對於其中複雜之充放電機制亦具諸多尚未釐清之處，或許 Mg–CO₂ 電池之發展目前處於相當初期之階段，但作為可直接利用 CO₂ 之儲能技術仍展現出不容小覷之潛力與發展價值。

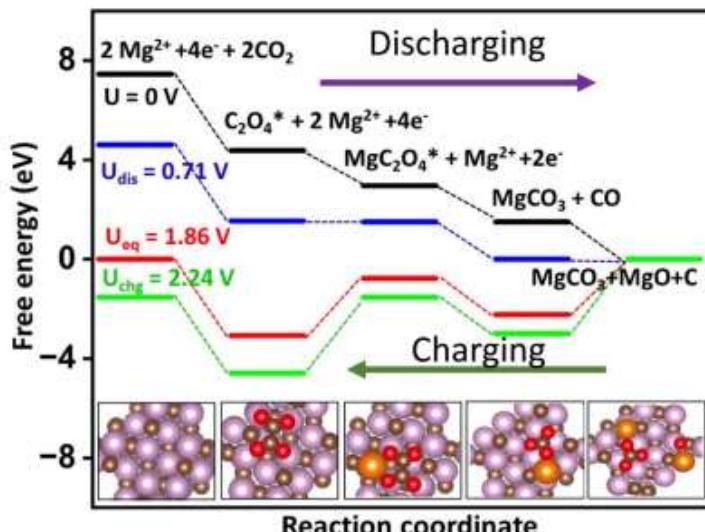


圖 1-11 Mg–CO₂ 電池充放電反應路徑與機制示意圖。^[43]

1.2 常用於鎂氧氣電池之電解質

電解質為電化學電池相當重要之一環，其負責於電池內部傳導離子以形成電迴路，然而因其須直接與兩電極接觸，將一定程度上影響電極之反應故選擇電解質時除其本身之特性更應考量與兩電極之兼容性，以避免高極化(polarization)、低庫侖效率(coulombic efficiency)等問題或發生副反應造成電池表現不佳。^[26]

以 Mg–O₂ 電池而言，電解質大致可分為以鹽類水溶液為主之水系電解質、以有機溶劑為代表之非水系電解質，與近年成為熱門議題之聚合物型固態電解質

三大類，以下章節將針對此三種最常見之電解質類別進行介紹與回顧。



1.2.1 水系電解質

水系電解質因其高安全性、高離子電導率、低成本及環保特性而為 Mg–O₂ 電池最常使用之電解質，然因其較難進行可逆反應，故大多運用於一次性 Mg–O₂ 電池中。一般用於 Mg–O₂ 電池之水系電解質以中性之鹽類水溶液居多，因鎂金屬陽極易於水溶液電解質發生自腐蝕(self-corrosion)現象，即於未施予電流之情況下，鎂陽極本身便發生解離並與水發生反應產生 Mg(OH)₂ 與氫氣(H₂)^[45,46]，為一種氫氣析出反應(hydrogen evolution reaction; HER)，此反應於熱力學上屬自發反應難以避免，且若為鹼性介質將加劇此現象，嚴重影響鎂陽極之庫侖效率與使用率，另外 Mg(OH)₂ 本身為一絕緣體，若以放電產物之形式於陰極表面生成影響較小，然若因自腐蝕反應而於陽極表面上生成將形成一鈍化層(passivation layer)^[7]，導致陽極表面不易進行反應，造成電池過電位升高與放電表現不佳等問題，故選擇合適之水溶液作為電解質以避免 HER 之發生為一次性 Mg–O₂ 電池中相當重要之研究議題。

運用於 Mg–O₂ 電池水系電解質之電解鹽除須考慮酸鹼性，電解鹽之陰離子(anion)亦對電化學表現具深遠之影響，常用於 Mg–O₂ 電池水系電解質之電解鹽為氯離子(Cl[–])、硝酸根(NO₃[–])、磷酸氫根(HPO₄^{2–})等陰離子搭配 Na 與 Mg 等陽離子根，如氯化鈉(NaCl)、氯化鎂(MgCl₂)、硝酸鈉(NaNO₃)、磷酸氫二鈉(Na₂HPO₄)等等^[47]，儘管 NaCl 水溶液為運用於 Mg–O₂ 電池最廣泛之水系電解質之一，然 Song 等人^[46]發現鎂陽極於 NaCl 水溶液中因 Cl[–]較容易攻擊鎂陽極而將具最高之 HER 速率，造成腐蝕效果最為明顯且快速，故 NaCl 水溶液實際上較不適用於 Mg–O₂ 電池，而 2016 年 Richey 等人^[48]針對數種 Mg–O₂ 電池水系電解質進行研究，如圖 1-12 所示，其發現使用濃度皆為 0.5 M 之 NaNO₃ 與 NaHPO₄ 水溶液，其 H₂ 析出速率分別為 0.08 μmol min^{–1}cm^{–2} 與 0.35 μmol min^{–1}cm^{–2}，而濃度為 0.5

M 之 NaCl 水溶液則具較高之 $1.39 \mu\text{mol min}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ，加上 NaCl 水溶液之鎂離子法拉第效率僅為 40%，NaHPO₄ 水溶液則具 66%，而 NaNO₃ 水溶液高具 93%，故作者認為 NO₃⁻與 HPO₄²⁻可一定程度抑制 HER 之發生，使鎂陽極受腐蝕損害程度較輕，法拉第效率較使用 Cl⁻高出許多，故 NaNO₃ 與 NaHPO₄ 等含 NO₃⁻與 HPO₄²⁻之水溶液目前被視為適用於 Mg-O₂ 電池之水系電解質最佳候選。

整體而言，水系電解質雖因難以可逆而大多運用於一次性 Mg-O₂ 電池中，然因成本低廉等諸多優點而仍廣受青睞，目前當務之急為仍須解決 HER 所伴隨之自腐蝕效應與低法拉第效率等問題，故尋找合適之電解鹽或尋求其他方法如添加緩蝕劑以改善 HER 之發生為 Mg-O₂ 電池水系電解質研究中相當核心之議題。

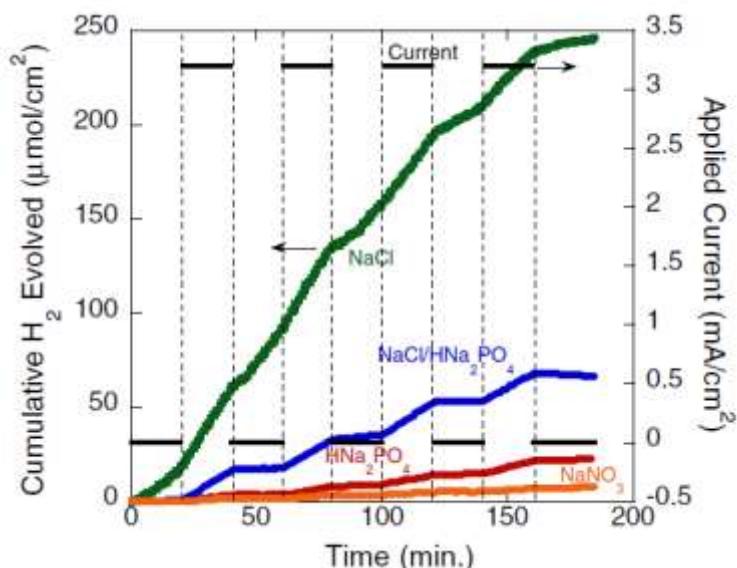


圖 1-12 常見之 Mg-O₂ 電池水系電解質 HER 速率圖。^[48]

1.2.2 有機溶劑電解質

因水系電解質之電化學反應難以實現可逆與嚴重之自腐蝕效應而僅適用於一次性 Mg-O₂ 電池中，其實用性與商業價值受到諸多限制，故尋找合適之非水系電解質運用於可充放電 Mg-O₂ 電池便顯至關重要，其應具備三條件^[7]：

(一)與鎂陽極之相容性：電解質須直接與鎂陽極接觸，不僅應避免與鎂陽極產生

副反應，降低鎂陽極使用率，更應注意 Mg^{2+} 由鎂陽極進行電鍍(plating)與脫鍍(stripping)時是否可逆，以確保於充放電過程中陽極側之反應皆可順利進行。

(二)於 O_2 環境之穩定性：因 $Mg-O_2$ 電池屬開放式系統，電解質將長時間暴露於 O_2 環境下，故電解質不僅須具高 O_2 溶解度，以便 O_2 擴散至電極參與 ORR 與 OER 反應，並須確保於 ORR 與 OER 反應過程中電解質足夠穩定不易遭分解。

(三)高鎂離子電導率：電解質負責於兩電極之間傳導鎂離子，若鎂離子電導率過低，將導致電解質內電阻過高，使其須施以更高之電壓驅使鎂離子傳導，造成電池之過電位增加影響其循環性能，另外電解質之黏度亦將影響鎂離子電導率，故電解質是否具低黏度亦為一重要條件。

綜合以上條件，將有機溶劑取代水作為溶解電解鹽用之溶劑為一可行之方法，如醚類(ethers)、砜類(sulfones)及醯胺類(amides)，因此些有機溶劑又多為非質子(aprotic)極性溶劑，又可稱作非質子溶劑電解質，常用於非水系 $Mg-O_2$ 電池之有機溶劑包含二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide; DMSO)、四氫呋喃(tetrahydrofuran; THF)、二乙二醇二甲醚(diglyme; G2)等等^[28,29,49]，另考量到與溶劑之溶解度等特性，所搭配之電解鹽亦不盡相同，最常與有機溶劑搭配作為 $Mg-O_2$ 電池電解質之鎂電解鹽包含雙(三氟甲基磺醯)亞銨鎂(magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; Mg(TFSI)₂)與過氯酸鎂(magnesium perchlorate; Mg(ClO₄)₂)等等^[49,50]，如 2022 年 Ng 等人^[49]便將 Mg(TFSI)₂ 溶於 G2 配製成濃度為 0.5 M 之溶液作為可充電 $Mg-O_2$ 電池之電解質，所組出之電池於 0.016 mA cm⁻² 之電流密度條件下可具 1.6 mAh cm⁻² 之放電電容量，並於 0.08 mAh cm⁻² 之截止電容量條件下可具 35 圈之可逆充放電循環，而累計電池運作時間為 173 h 與累計能量密度為 3.2 mWh cm⁻²，於眾可充放電 $Mg-O_2$ 電池之研究具相當優異之表現。

1.2.3 聚合物型固態電解質

有鑑於 2015 年 Sharon 等人^[51]於 Li–O₂ 電池之 ORR 過程中觀察到所產生之 O₂[–]於長時間下將分解有機溶劑內之物質，限制電化學表現而難以再提升，加上有機溶劑為易燃性液體與液態電解質常存在漏液之問題，於安全性具風險與疑慮，故學者們嘗試尋找有機溶劑之替代品，其中聚合物型固態電解質 (polymer electrolyte; PE) 又稱凝膠(gel)電解質，其不僅具質輕、高撓曲性、尺寸穩定性佳等優點，加上其具高機械強度，可防止枝晶刺穿以避免電池內部短路所引發之熱失控。且因其可燃性低、熱傳導緩慢，即便電池於放電過程發生局部高溫，亦可避免熱量傳導過快引發熱失控，可大幅提升電池之安全性，而投入於鋰離子電池與金屬空氣電池之相關研究中。^[52,53]

聚合物電解質大致可分為三種：單純僅以聚合物作原料之固態聚合物電解質 (solid-state polymer electrolyte; SPE)、於電解質中摻雜陶瓷基填料 (filler) 以提升離子電導率之複合式聚合物電解質 (composite polymer electrolyte; CPE) 及結合液態電解質與聚合物電解質以取二者優點之準固態聚合物電解質 (quasi-solid-state polymer electrolyte; QPE)^[54,55]，目前運用於 Mg–O₂ 電池之聚合物電解質以 SPE 為主，較少使用 CPE 與 QPE 之相關文獻。於 2018 年 Liew 等人^[56]首次將洋菜(agar)混合水溶性石墨烯作為聚合物電解質用於 Mg–O₂ 電池中，所合成之電解質具最佳 $8.62 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 之離子電導率，且對鎂陽極之腐蝕現象具一定程度之保護效果，使電池可於 11.11 mA cm^{-2} 之電流密度條件下具 $1010.60 \text{ mAh g}^{-1}$ 之放電電容量與 $1406.09 \text{ mWh g}^{-1}$ 之能量密度等優異之電化學表現，此研究開啟聚合物電解質 Mg–O₂ 電池之先河，而於 2021 年 Li 等人^[57]將有機凝膠與水凝膠兩種不同之聚合物電解質結合作為雙層凝膠之結構，並用於一次性 Mg–O₂ 電池中，如圖 1-13 所示，有機凝膠以聚乙二醇 (polyethylene oxide; PEO) 為主體並添加雙(三氟甲基磺醯)氨基鋰 (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; LiTFSI) 作為電解鹽，其可作為保護層藉防止水份與鎂陽極反應以減緩腐蝕速率，而水凝膠則以丙烯醯

胺(acrylic amide; AAM)為主體並添加氯化鋰(LiCl)作為電解鹽，藉 Cl^- 將放電產物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 轉變為 $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ，其為針狀結構之物質，可有效減緩 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 鈍化層生成進而改善 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池放電之表現。以此雙層凝膠電解質所組裝之 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池於 50 mA g^{-1} 之電流密度條件下具 2190 mAh g^{-1} 之放電電容量與 2282 mWh g^{-1} 之能量密度，甚至具極高之 99.3% 鎂陽極使用率，另外此雙層凝膠電解質展現出高可撓曲性，電池可組裝成纜線狀，並將其彎曲至 135° 之條件下皆可正常運作，開創 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池與聚合物電解質運用於軟式電子與穿戴式裝置等範疇之可能性。

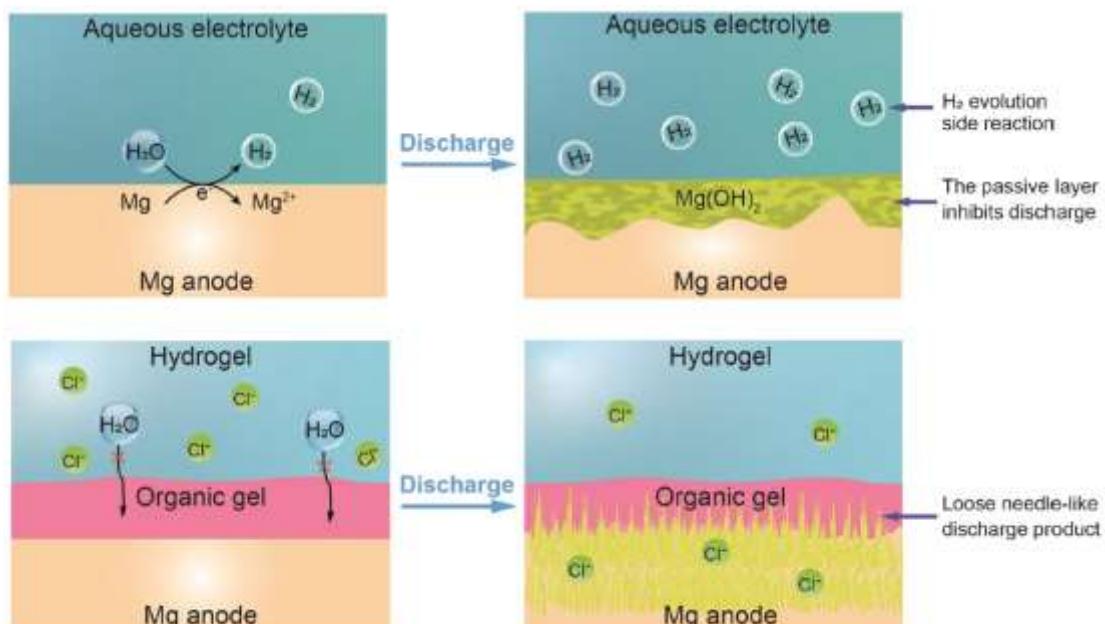


圖 1-13 應用於 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池之雙層凝膠電解質示意圖。^[57]

1.3 常用於鎂氧氣電池之陰極材料與觸媒

綜前所述 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池之陰極具氣體擴散層、集流層與催化層三部分，分別用以導入氧氣等反應氣體至電池內部、傳導電子以流通外電路與以電催化形式幫助 ORR 之進行^[26]，如圖 1-14 所示，為此尋找合適之材料以符合此三項需求便顯得舉足輕重，以達最佳之儲能效率與輸出功率，以下章節將針對碳材料、貴金屬、

過渡金屬氧化物及含氮金屬大環(macrocycle)化合物此四種最常見於 Mg–O₂ 電池之陰極材料與觸媒進行介紹與回顧。

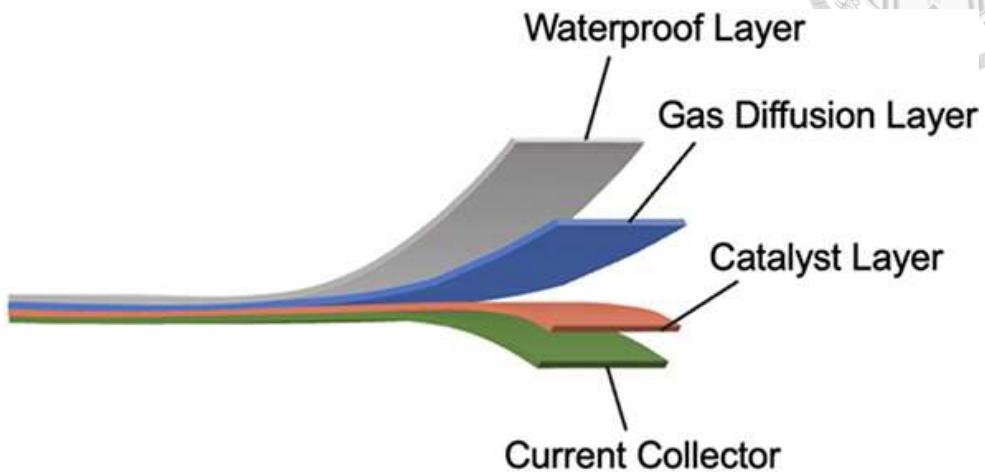


圖 1-14 Mg–O₂ 之陰極構造示意圖。^[7]

1.3.1 碳材料

碳材料為最常見且最普及之 Mg–O₂ 電池陰極材料，除其具良好之電子傳導性，其本身亦為多孔隙材料，可確保反應氣體於電池內部順利擴散，另外碳材料表面提供諸多活性位點，加上多孔隙之材料骨架所帶來之高表面積特性，使其具高活性表面積以協助催化 ORR 反應之進行^[58]，故碳材料可謂兼具氣體擴散層、集流層及催化層之效果，加上其成本低廉、容易取得，成為含 Mg–O₂ 電池之眾金屬空氣電池最泛用之陰極材料，包含奈米碳管(carbon nanotube; CNT)、石墨烯(graphene)、碳紙(carbon paper)等等，如 2013 年 Shu 等人^[59]使用碳纖維氈作為 Mg–O₂ 電池之陰極，所組裝之電池具高達 116 mW cm^{-2} 之峰值功率密度並可於 30 mA cm^{-2} 之電流密度條件下具 1100 小時之穩定放電壽命。然以催化劑之功能而言，碳材料表面將發生二電子之還原反應^[60]，而於此二電子還原反應中形成之 HO_2^- 將與電極中之活性物質發生氧化反應形成 H_2O_2 ，導致此途徑效率較低，加上此反應動力學極為緩慢，故單獨碳材料本身催化 ORR 效果較差，為改善此問題，現今 Mg–O₂ 電池僅部分直接使用未經預處理之碳材料作為陰極，大多將藉

由摻雜氮等雜原子(heteroatoms)之方式對碳材料事先進行修飾，因氮原子可降低 O_2 分子之解離能^[61,62]，藉此加強催化 ORR 之效果，若為 CNT 或石墨烯等高表面積之碳材料將具更佳之電催化活性與長期穩定性。如 2023 年 Xi 等人^[63]便藉化學氣相沉積(chemical vapor deposition; CVD)以合成氮摻雜之三維多孔石墨烯，並運用於全固態之 $Mg-O_2$ 電池，如圖 1-15 所示，結果具 72.1 mW cm^{-2} 之峰值功率密度並於 1 mA cm^{-2} 之電流密度條件下具 840.5 mAh g^{-1} 之放電電容量。另外於 2024 年 Wu 等人^[64]嘗試將石墨烯與聚吡咯(polypyrrole; PPy)配製為水凝膠，作為 $Mg-O_2$ 電池之陰極材料應用於生醫領域，展現碳材料應用於 $Mg-O_2$ 電池陰極之嶄新可能性。

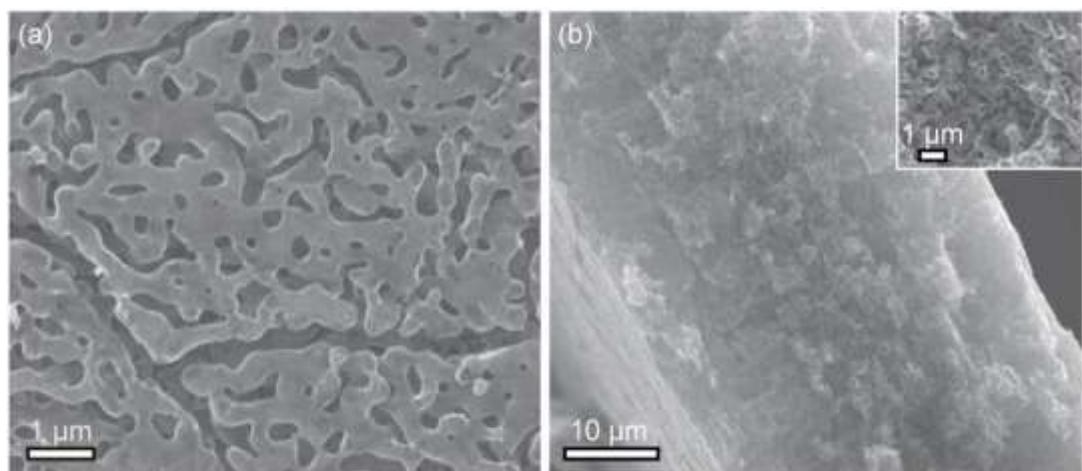


圖 1-15 氮摻雜之三維多孔石墨烯 SEM 形貌圖。^[63]

1.3.2 貴金屬

貴金屬為一類天然存在於地表但含量稀少之金屬元素，如鉑(Pt)、釤(Ru)、鉻(Ir)等元素，因其化性安定且針對 ORR 與 OER 皆展現出優異之催化效果，而作為含 $Mg-O_2$ 電池之金屬空氣電池中常見雙功能觸媒(bifunctional catalyst)材料之一^[65]，然因其價格昂貴將使 $Mg-O_2$ 電池成本增加，以致大規模商業化潛力恐遭限縮，故目前用於 $Mg-O_2$ 電池之觸媒逐漸偏重於選用貴金屬奈米粒子或含貴金

屬之合金，抑或結合碳材料形成複合式材料，以便降低貴金屬含量同時提升催化性能，如 2016 年 Gao 等人^[66]將鉑-鉬合金奈米粒子嵌於碳上(Pt-Mo/C)作為一次性 Mg-O₂ 電池之陰極材料，如圖 1-16 與圖 1-17 所示，因其奈米粒子表面由高催化性能之 Pt 所覆蓋，且添加 Mo 後使 Pt 之 5d 帶空位密度增加，相較單純將鉑奈米粒子嵌於碳上(Pt/C)具更佳之催化性能，以此 Pt-Mo/C 陰極材料所組裝之 Mg-O₂ 電池可於 5 mA cm⁻² 之電流密度條件下可具 21.14 mAh cm⁻² 之電容量表現，優於使用 Pt/C 僅具 7.98 mAh cm⁻² 之電容量，而 2021 年 Zhao 等人^[67]使用 Pt/C 與二氧化釤(RuO₂)之雙觸媒陰極材料運用於可充電 Mg-O₂ 電池，以達兼具保護鎂陽極並催化 ORR 與 OER 之效果，所組裝之電池於 200 mA g⁻¹ 之電流密度與 1000 mAh g⁻¹ 之截止電容量條件下可達 5 圈穩定之充放電循環，展現出相當優異之充放電可逆性。

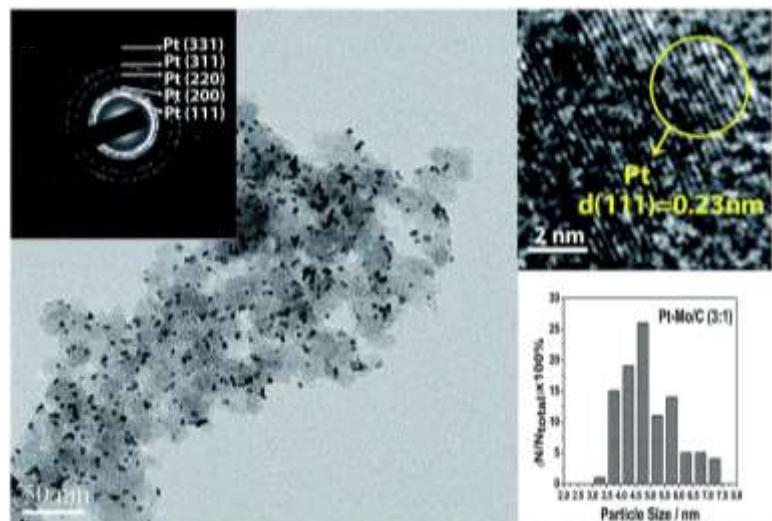


圖 1-16 Pt-Mo/C 陰極材料之 TEM 形貌圖。^[66]

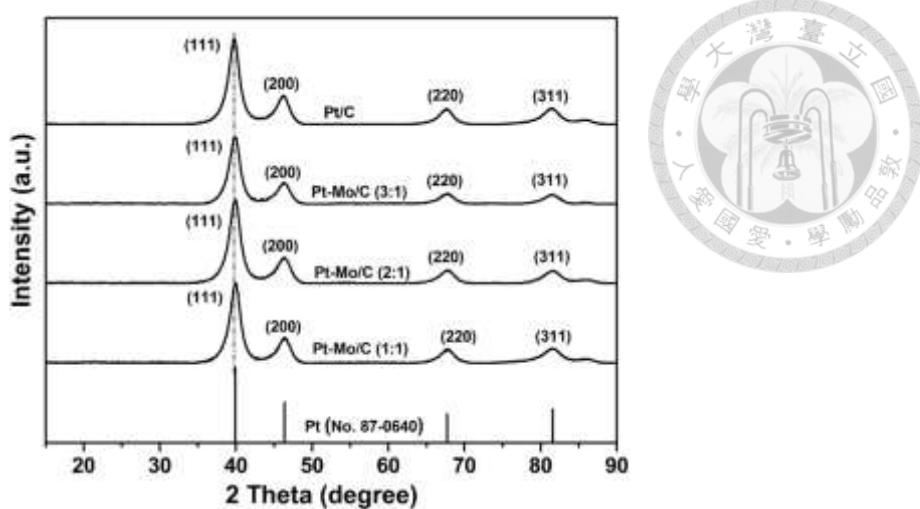


圖 1-17 Pt-Mo/C 陰極材料之 XRD 成分分析圖。^[66]

1.3.3 過渡金屬氧化物

有鑑於貴金屬價格昂貴，儘管展現出相當優異之 ORR 與 OER 之催化性能，其運用將使 $Mg-O_2$ 電池之製造成本大幅增加，考量至此顧慮，尋找具相似效果但價格低廉之替代品便成當務之急，其中過渡金屬氧化物相對便宜且穩定，成為非貴金屬基觸媒中之熱門候選，如鈣錳氧($CaMnO_4$)與鈷錳氧($CoMn_2O_4$)^[68,69]，尤以二氧化錳(MnO_2)最具代表^[70]，其 ORR 催化性能隨結構與型態而具很大變化，目前已知 α - MnO_2 具最優之催化效果，且奈米級粒子因比微米級粒子具更高之表面積與孔隙率而可提供更多催化反應活性位點，然 MnO_2 本身導電性較低，須將其與多孔碳材或石墨烯等具良好導電性之載體作結合，如 2016 年 Jiang 等人^[71]將 α - MnO_2 奈米線(nanowires)嵌於石墨烯上形成複合材料，如圖 1-18 所示，其還原峰電位為 -0.252 V，優於商用 MnO_2 之 -0.287 V，且其 ORR 極限電流密度(limit current density)為 2.74 mA cm^{-2} ，與 Pt/C 之 2.79 mA cm^{-2} 相近，故作者認為此複合材料具優於商用 MnO_2 而近似 Pt/C 之 ORR 催化性能表現，而將其用作陰極材料所組裝之 $Mg-O_2$ 電池可具 140 mA cm^{-2} 之電流密度與 96 mW cm^{-2} 之功率密度表現，皆優於商用 MnO_2 之 100 mA cm^{-2} 與 52 mW cm^{-2} 。

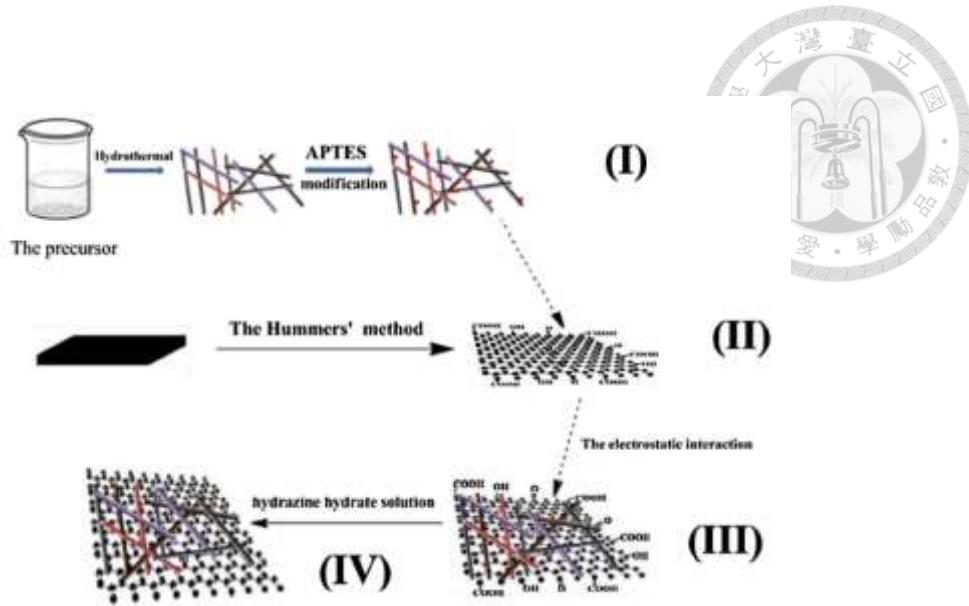


圖 1-18 α -MnO₂ 奈米線於石墨烯之複合材料合成步驟示意圖。^[71]

1.3.4 含氮金屬大環化合物

含氮金屬大環(macrocycle)化合物因具與 Pt 相近之高催化活性與成本低廉，亦被視為可取代貴金屬之 ORR 觸媒材料，此一種類之化合物往往由鈷(Co)或鐵(Fe)等過渡金屬離子與四甲氧基苯基卟啉(tetramethoxyphenylporphyrin; TMPP)、四苯基卟啉(tetraphenylporphyrin; TPP)及酞菁(phthalocyanine; Pc)等含氮大環配位基形成錯合物(complexes)^[72-74]，若可將其以高溫進行熱處理，因過程中大環化合物中含碳之熱解產物將沉積於活性碳上，催化性能跟長期穩定性可更加提升^[75]，故經過高溫處理後之含氮金屬大環化合物不僅具良好之 ORR 活性與長期穩定性，其中氮原子與過渡金屬離子之配位亦提供催化反應活性位點，加上其於鹼性介質中具高化學穩定性且於反應過程中生成之副產物 H₂O₂ 產率低，使其相當合適於使用水系電解質之次性 Mg–O₂ 電池，並於 Mg–O₂ 電池之觸媒材料中占一席之地，如 2020 年 Boukoureshtlieva 等人^[72]便將 CoTMPP 於活性碳載體中進行熱裂解(pyrolyze)，如圖 1-19 所示，藉碳材料導電性佳之特性提升 CoTMPP 之催化性能與穩定性，將其用於以 NaCl 水溶液作為電解質之 Mg–O₂ 電池經測試可具最佳 140 mW cm⁻² 之功率密度表現，並實際施予 140 A 之電流可具平均 90 W

而至多 154 W 之電功率，此表現已足以作為緊急電源使用，另外作者亦將此 CoTMPP 複合材料運用於以非質子有機溶劑作為電解質之 Li–O₂ 電池中，可於 1 mA 之電流條件下具 8 mAh 之最大放電電容量表現，此結果亦展示 CoTMPP 與其他含氮金屬大環化合物於其他金屬空氣電池體系與不同溶液介質中運用之可能性與潛力。

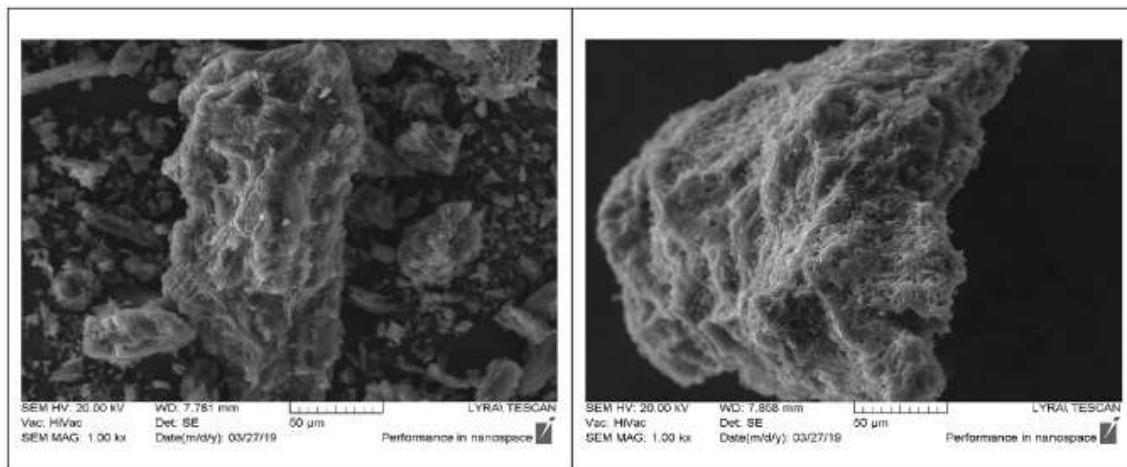


圖 1-19 热裂解 CoTMPP 之 SEM 形貌圖。^[72]

1.4 常用於鎂電解質之添加劑

除對陰極添加觸媒進行改質以改善 Mg–O₂ 電池之表現外，對電解質進行修飾或改質亦為 Mg–O₂ 電池之熱門研究議題，其中最常見之方式便為針對不同用途於電解質內添加各式添加劑(additive)，藉以改變電解質之特性以影響兩電極之化學反應以增進電池之電化學表現，以下章節將針對塑化晶體、緩蝕劑陰離子及氧化還原介質三種常用於鎂電解質之添加劑進行回顧與介紹，以探討電解質添加劑於 Mg–O₂ 電池之發展與應用性。

1.4.1 緩蝕劑

因鎂陽極於水系電解質具難以避免之嚴重自腐蝕現象，於電解質內添加釔酸

根(VO_4^{3-})、磷酸根(PO_4^{3-})、硝酸根(NO_3^-)、鉻酸根(CrO_4^{2-})等陰離子與有機分子作為緩蝕劑(corrosion inhibitor)成為一可行且實際之方法^[48,76-79]，藉由與鎂金屬陽極表面反應形成氧化物與氫氧化物等物質作為保護膜，進而避免電極內之鎂金屬於電解質中不斷析出，以減緩自腐蝕速率之同時提升鎂陽極之庫侖效率。最早將緩蝕劑應用於 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池為 2015 年 Dinesh 等人^[80]，其使用水溶性石墨烯作為緩蝕劑添加於 NaCl 電解質中，藉石墨烯與電解鹽形成氧化層以降低鎂陽極之自腐蝕效應，亦避免鎂陽極於自腐蝕過程中發生崩潰(breakdown)，結果顯示添加水溶性石墨烯作為緩蝕劑之 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池相較未添加之電池增加 25.26% 之電容量與 30.95% 之使用壽命。而 2020 年 Snihirova 等人^[81]使用硝酸鹽與含鐵離子之水楊酸鹽(salicylate)之協同混合物作為緩蝕劑應用於 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池，如圖 1-20 所示，藉由與鐵離子之錯合作用以抑制 HER 與自腐蝕效應，而鐵離子可大幅與電解質中之雜質相結合以增進電池表現，且此電解質可避免腐蝕產物之生成，並增加鎂陽極解離之均勻性，以最大限度提升電池表現，所組成之一次性 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池具目前最佳之 82% 鎂陽極使用率。2024 年 Ling 等人^[82]則首次使用 2,6-二羥基苯甲酸膽鹼(choline 2,6-dihydroxytbenzoate)作為離子液體型緩蝕劑添加於 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池，以抑制自腐蝕效應並提升鎂陽極使用率，開創新型態緩蝕劑之可能性。

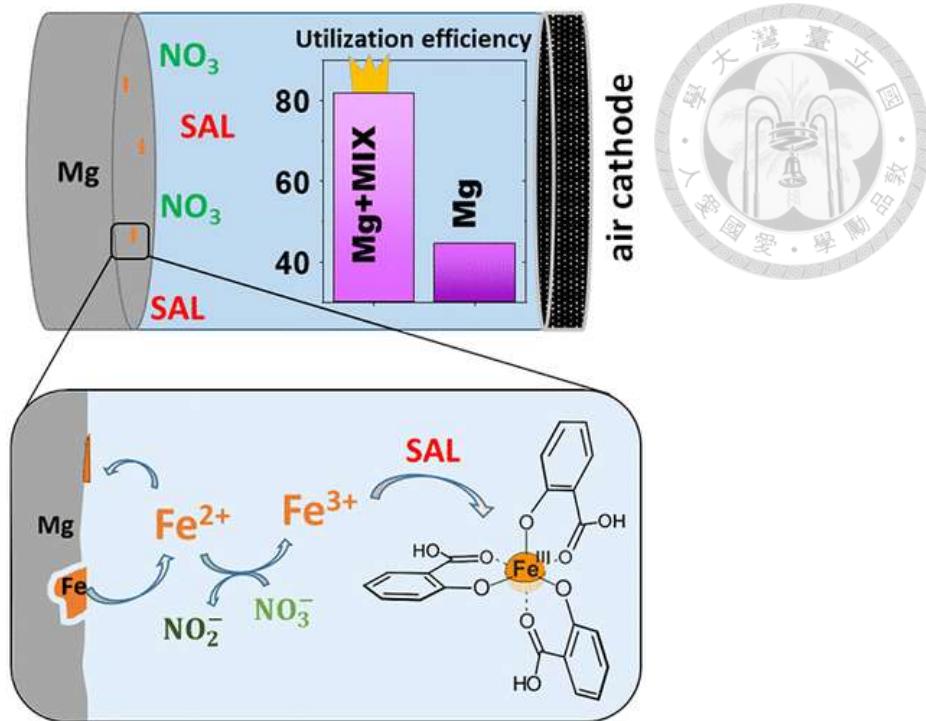


圖 1-20 硝酸鹽與水楊酸鹽混合緩蝕劑之反應機制示意圖。^[81]

1.4.2 氧化還原介質

於非水系電解質中，Mg–O₂ 電池由四電子反應路徑與二電子反應路徑所生成之放電產物 MgO 與 MgO₂ 二者皆為絕緣體，因其熱力學與電化學穩定性，MgO 與 MgO₂ 於常溫下皆難以於充電過程中被可逆分解，須施予較大電壓以驅使其強行被分解，造成電池過電位過高與循環壽命表現不佳等問題，除於陰極表面上添加觸媒以電催化協助分解以改善此問題外，於電解質內添加氧化還原介質 (redox mediators) 亦為一有效協助放電產物分解之策略。氧化還原介質為可進行可逆電化學氧化與還原之分子、聚合物、離子或化合物^[83]，作為電荷載體藉快速之電子—電洞於電解液內之傳輸途徑以加速電化學反應，抑或產生更穩定之過渡態以降低過高之活化能^[84,85]，於放電過程中促進電子於電極表面與氧分子間進行傳遞，而於充電過程中促進電子於放電產物間進行傳遞，如圖 1-21 所示，其於分類上屬一均相 (homogeneous) 催化劑，與多數嵌於陰極之固態觸媒為異相 (heterogeneous) 催化劑相對，可直接溶於電解質內自由移動並與放電產物進行催

化反應，因其可與放電產物建立較濕潤之接觸，可最大程度地增加催化作用區域與效果。^[83]

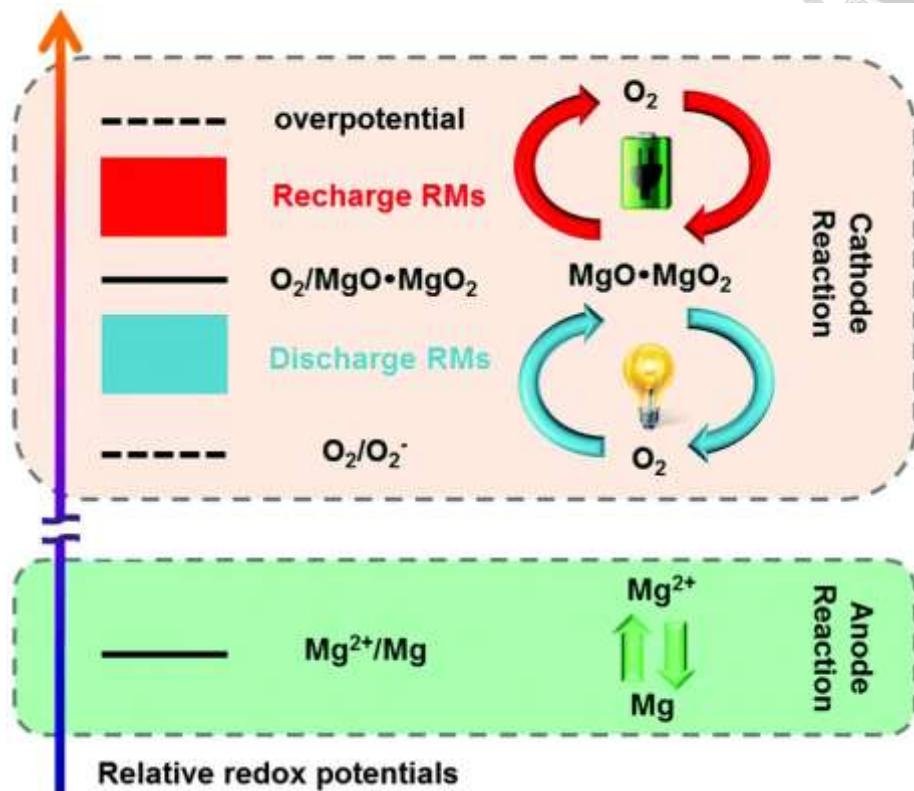


圖 1-21 氧化還原介質之反應機制示意圖。^[50]

常見之氧化還原介質大致可分為有機、有機金屬化合物及鹵化物三類：

(一) 有機型氧化還原介質：為具雙鍵或芳香特性之分子，包含四硫富瓦烯(tetrathiafulvalene; TTF)、四甲基哌啶氧化物((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl; TEMPO)、二叔丁基-1,4-苯醌(di-tert-butyl-1,4-benzoquinone; DBBQ)等皆為常見之有機型氧化還原介質^[86]，其藉非共價與共振結構進行電子交換進行氧化還原反應，如 2014 年 Shiga 等人^[87]便使用 TEMPO 作為氧化還原介質運用於可充電 Mg–O₂ 電池中，由氣相層析質譜儀(Gas chromatography-mass spectrometry; GC-MS)與電感耦合電漿體原子發射光譜(Inductively coupled plasma with atomic emission spectroscopy; ICP-AES)證實其可協助催化 MgO 之分解，所組出之 Mg–

O_2 電池可完成 4 個充放電循環，且第一個循環具 737 mAh g^{-1} 之電容量。

(二)有機金屬型氧化還原介質：由活性過渡金屬陽離子與有機配體所組成，如酞菁亞鐵(Iron (II) phthalocyanine; FePc)、四苯基卟啉鈷(5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II); Co(II)TPP)等^[83]，其藉有機配體改變核心金屬離子之氧化態，使其可參與氧化還原反應，如 2016 年 Dong 等人^[50]使用 1,4-benzoquinone; BQ)與 Co(II)TPP 兩種不同之氧化還原介質以分別降低放電過程與充電過程之過電位，不僅電池至少完成 3 圈充放電循環，且兩過程皆可減少 0.3 V 之過電位。

(三)鹵化物型氧化還原介質：鹵化物因較低之氧化還原電位且快速之氧化還原反應而亦可應用於氧化還原介質^[88]，如先前內容所述之 Shiga 等人^[29]於 2013 年所組出之第一顆可充電 Mg–O₂ 電池，其便於 DMSO 添加 I₂ 形成錯合物，而 I₂ 可與 MgO 反應形成 MgI₂ 以促進 O₂ 之釋放，達到氧化還原介質之功效。

1.4.3 塑化晶體

塑化晶體(plastic crystal)為一種因分子或離子之旋轉而展現出長程有序但短程無序結構之材料^[89]，其介於固相與液相之間，本身可作為固態電解質亦可添加於聚合物電解質作為添加劑以增加電解質之離子電導率，大致可分為無機鹽型、分子型及有機離子型塑化晶體三類：

(一)無機鹽型塑化晶體：部分含硫酸根(SO₄²⁻)與磷酸根(PO₄³⁻)之無機鹽如硫酸鋰(Li₂SO₄)與磷酸鈉(Na₃PO₄)於高溫條件下性質將發生改變^[90]，使陰離子呈現出動態旋轉且無序之狀態，以致同時兼具陽離子導體與塑性相之特性，藉其陰離子旋轉運動加速金屬陽離子移動，增加陽離子遷移率以提升離子電導率，其概念非常相似陽離子於槳輪中運動，故又稱槳輪傳輸機制(paddle wheel mechanism)^[91]，如圖 1-22 所示。無機鹽型塑化晶體於電解質之相關研究如 1991 年 Jansen 等人^[92]使用 Na₃PO₄ 之高溫相 α -Na₃PO₄ 應用於鈉離子電池之固態電解質中，藉固定不動

之四面體 PO_4^{3-} 陰離子之旋轉運動協助鈉離子之運動，可達 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 之離子電導率。

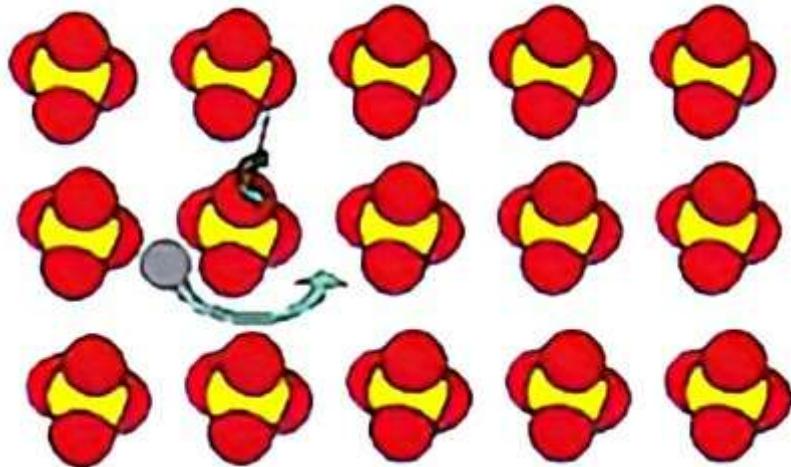


圖 1-22 漿輪傳輸機制示意圖。^[91]

(二)分子型塑化晶體：以丁二腈(succinonitrile; SN)為代表，其常作為電解質添加劑廣泛應用於各式聚合物型固態電解質中，藉降低聚合物之結晶度以協助金屬陽離子擴散，增加陽離子遷移率以提升電解質之離子電導率^[93]，如 2013 年 Sharma 等人^[94]藉由添加不同比例之 SN 於以三氟甲基磺酸鎂($\text{Mg}(\text{TF})_2$)作為鎂離子鹽之 PEO 基聚合物電解質中以提升電解質之離子電導率，可得知於添加 SN 後離子電導率呈逐漸上升之趨勢，並於添加量達 PEO 莫耳重量比之 30 wt% 後可於達最高 $6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 之室溫離子電導率，然於添加量超過 50 wt% 後聚合物電解質之尺寸穩定性大幅下降，以致不易進行離子電導率之測量與電池之應用。

(三)有機離子型塑化晶體：一般由較大且對稱之有機陽離子，如吡咯烷(pyrrolidinium)、四甲基銨 (tetramethylammonium; Me_4N)、烷基磺酸 (alkyl sulfonate) 等與對稱或具擴散電荷之無機陰離子所組成，如雙氟磺醯胺 (bis(fluorosulfonyl)amide; FSA)、膽鹼 (choline)、雙 (三氟甲基) 磺醯胺

(bis(trifluoromethanesulfonyl)amide; NTf_2)等^[89,91,95,96]，當金屬離子鹽所提供之目標陽離子摻雜進入時，有機離子型塑化晶體將形成一種化學惰性之基質，此基質本身並不對於離子電導性產生顯著貢獻，但卻可藉晶格缺陷、滑移平面等方式提供目標陽離子之快速傳導機制，間接提升離子電導性，如 2012 年 Jin 等人^[97]使用二乙基（甲基）（異丁基）鏽六氟磷酸鹽(Diethyl(methyl)(isobutyl)phosphonium hexafluorophosphate; $[\text{P1,2,2,4}][\text{PF}_6]$)作為固態電解質，其於融化前總共具 4 種不同之固態相，由低溫至高溫分別稱之為 IV、III、II 及 I 相，各相之間具不同之離子傳導機制，如圖 1-23 所示，於最高溫之 I 相因陽離子與陰離子兩者皆快速旋轉並於準液態中快速擴散，最高可達 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 之離子電導率，相較最低溫之 IV 相僅為 $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 高 7 個數量級。

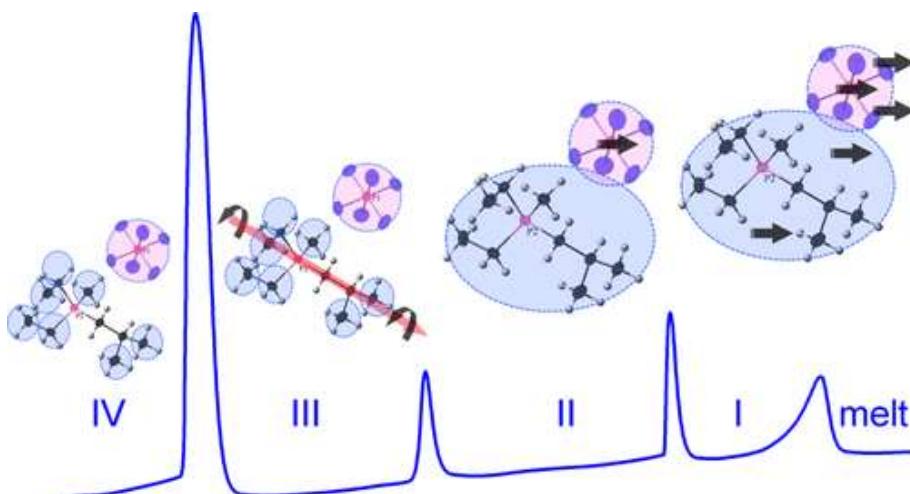


圖 1-23 $[\text{P1,2,2,4}][\text{PF}_6]$ 四種不同固態相與反應機制示意圖。^[97]

1.5 軟包電池

軟包電池(pouch cell)為一廣泛應用於商用鋰離子電池領域之技術，相較於傳統鈕扣電池或圓柱電池採用密閉式金屬硬殼，軟包電池使用鋁塑膜作為電池之包裝結構，此一材料為正反面分別以不同種類塑膠包裹之鋁箔，放入電芯後經由熱壓密封，其具可調尺寸、可撓曲性、空間利用高度自由等優點，且因其質輕可使

電池實現更佳之能量密度表現，另外因其具彈性，若電池遇高熱產生氣體膨脹或爆炸時，將獲得較大緩衝而減少危害，藉此規避傳統鋰離子電池之安全隱患，故軟包電池目前成為電池業頗受青睞之一項技術。^[98]

雖軟包電池之技術已廣泛應用於鋰離子電池，然鮮少學者嘗試將其與金屬空氣電池結合並作應用，故軟包型金屬空氣電池之相關文獻目前仍相當稀少，更遑論鎂氧氣電池，故以下內容將針對數篇軟包型(pouch-type)鋰空氣(Li-air)電池之研究進行回顧。

於 2010 年 Wang 等人^[99]開始嘗試將 Li-air 電池製作為軟包型電池，以實現於大氣環境下可運作之準封閉電池系統，其可於 0.05 mA cm^{-2} 之電流密度條件下實現 $37.98 \text{ mAh cm}^{-2}$ 單位面積電容量表現，然其認為軟包電池之內部零件接觸將大幅影響電池之表現，且液態電解質與此準開放環境下將加速揮發，難以實現長時間之放電表現。2021 年 Lu 等人^[100]則將摻有鋰鋁鈦磷($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; LATP)陶瓷基粉末之聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene); PVDF-HFP)製作為 CPE 作為隔離膜，應用於可充電軟包型 Li-air 電池中，如圖 1-24 所示，以避免環境中之濕氣進入 Li-air 電池，其可於 0.05 mA cm^{-2} 之電流密度與 200 mAh g^{-1} 之截止電容量條件下實現 12 圈充放電循環壽命表現。

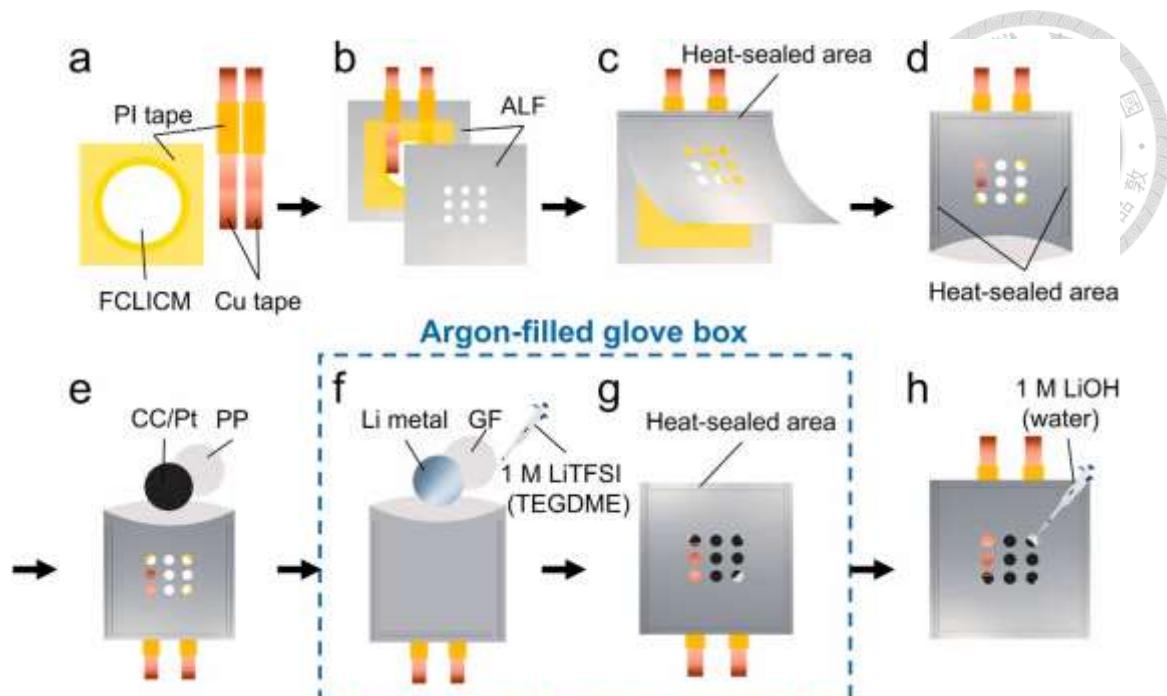


圖 1-24 軟包型 Li-air 電池製作步驟示意圖。[100]

儘管軟包型金屬空氣電池仍存在諸多問題需克服與改良，然其質輕與可於大氣環境下運作之準封閉式設計仍為金屬空氣電池理想之系統形式，若可解決現有之缺點並提升其電池表現，相信其將為金屬空氣電池研究上之重要里程碑，故軟包型金屬空氣電池之相關研究具必要性與不可取代性，值得投入資源持續進行研發改良。

1.6 研究動機與目的

有鑑於全球暖化對環境與氣候造成之影響，溫室氣體之排放與控制受眾人所矚目，其中運輸業所排放即佔將近三成，故使用電能取代化石燃料之新型載具正逐漸興起，如無人機、電動車等，其中之能源系統—電池便亦成為不可忽視之開發重點，然目前廣泛應用於電動載具之鋰離子電池開發已面臨瓶頸，且鋰金屬並非地殼含量豐富之元素，加上近年科技業需求上升使其逐漸開發殆盡，其價格亦不斷上升，故尋找可取代鋰離子電池之技術以應用於電動載具即顯不可或缺，其

中金屬空氣電池具高能量密度之優勢，加上鎂金屬於地殼含量豐富，佔約 2.08%，以鎂金屬作為陽極之 Mg–O₂ 電池又具多價金屬空氣電池中最高之理論電壓與能量密度，故 Mg–O₂ 電池為一取代鋰離子電池應用於電動載具之潛在熱門候選。

考量常應用於可充電 Mg–O₂ 電池之有機液態電解質於長時間暴露於 O₂ 具分解之狀況，以致於電池長時間循環壽命表現恐遭限制，然具高離子電導率之優點。而聚合物型固態電解質雖具低離子電導率與界面電阻高之問題，然可藉陽極保護實現高循環穩定性，加上其緩慢之熱傳導可提升電池安全性^[52,53]，故結合二者優點之準固態聚合物型電解質便為值得嘗試之材料。本研究主題如圖 1-25 所示，使用 SN 添加劑提升 PEO 基鎂電解質之離子電導率，再藉液態電解質潤濕其界面形成準固態聚合物型電解質，結合嵌有釤金屬奈米顆粒之奈米碳管(Ru/CNT)複合材料作為陰極觸媒以改善 Mg–O₂ 電池存在之高過電位與循環壽命不佳等問題，以此條件下所組裝之 Mg–O₂ 電池進行電化學測試，並藉分析儀器鑑定陰極處生成之放電產物並探討其反應機制，為可充電 Mg–O₂ 電池提供全新之設計與概念。

本研究之新穎性為使用 SN 提升 PEO 基鎂電解質之離子電導率，並藉此電解質延伸配置為準固態聚合物型電解質以組裝出可充電 Mg–O₂ 電池，使其可具 50 圈穩定充放電循環壽命表現，且將其組裝為軟包型電池，測試其於環境大氣下運作之電性表現，改善過往鈕扣型金屬空氣電池之缺點以提升其商業實用性。

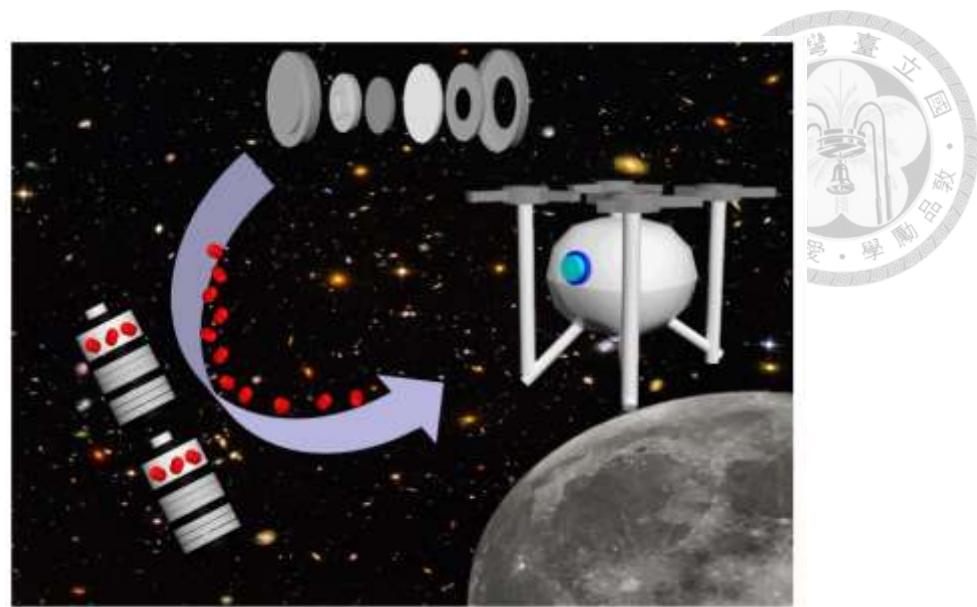


圖 1-25 本研究之應用聚合物電解質之準固態 $Mg-O_2$ 電池示意圖。

第二章 實驗步驟與儀器分析原理

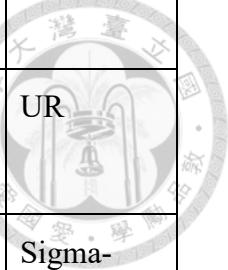
此章節將介紹本研究所使用之研究方法與分析儀器原理。第一部分涵蓋聚合物電解質之合成、釤金屬修飾之奈米碳管之合成、陰極漿料之混合與塗佈及準固態鎂氧氣電池之組裝。第二部分介紹本研究所使用之分析儀器並回顧其原理，以探討聚合物電解質之特性、準固態鎂氧氣電池之電化學表現及鑑定陰極放電產物之成分。

2.1 化學藥品

本研究合成聚合物電解質、Ru/CNT 粉末、陰極漿料混合及準固態鎂氧氣電池組裝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、藥品純度及供應廠商，除乙腈與丁二腈於使用前須先分別以分子篩與真空烘箱進行除水乾燥處理，其餘藥品皆為試藥級，無須額外進行預處理即可使用。

表 2-1 本研究所使用之化學藥品。

藥品名稱	化學式	藥品純度	供應廠商
聚乙二醇 (polyethylene oxide; PEO)	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	分子量 600,000	Sigma-Aldrich
三氟甲磺酸鎂 (magnesium trifluoromethanesulfonate; $Mg(TF)_2$)	$Mg(CF_3SO_3)_2$	97%	Sigma-Aldrich
丁二腈 (succinonitrile; SN)	$C_4H_4N_2$	99%	Thermo Scientific
乙腈	CH_3CN	99.9%	J.T.Baker



(acetonitrile; ACN)			
氯化釤水合物 (ruthenium chloride hydrate)	RuCl ₃ ·xH ₂ O	Ru 39%	UR
無水乙二醇 (ethylene glycol anhydrous)	C ₂ H ₄ (OH) ₂	99.8%	Sigma-Aldrich
多壁奈米碳管 (multi-walled carbon nanotube; MWCNT)	C	99.8%	Sigma-Aldrich
乙醇 (ethanol)	C ₂ H ₅ OH	90%	ECHO
聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride; PVDF)	-(C ₂ H ₂ F ₂) _n -	分子量 534,000	Sigma-Aldrich
N-甲基吡咯烷酮 (methylpyrrolidone; NMP)	C ₅ H ₉ NO	99.9%	Acros
鎂二(三氟甲基磺醯)亞銨 (magnesium bis(trifluoromethanesulfonimide); Mg(TFSI) ₂)	C ₂ HF ₆ NO ₄ S ₂	99%	Sigma Aldrich
二乙二醇二甲醚 (diethylene glycol dimethyl ether; DEGDME)	C ₆ H ₁₄ O ₃	99%	Alfa Aesar



2.2 實驗步驟

2.2.1 聚合物電解質之合成

本研究所使用之聚合物電解質由聚乙二醇(PEO)作為聚合物主體、三氟甲磺酸鎂($Mg(TF)_2$)作為鎂離子鹽、丁二腈(SN)作為添加劑及乙腈(ACN)作為溶劑所組成，首先將 0.44 g PEO 與 0.161 g $Mg(TF)_2$ 分別溶於 5.5 mL 與 2 mL 之 ACN 中，經磁石攪拌子以轉速 500 rpm 攪拌 4 小時後，將二者混合為 PEO 比 $Mg(TF)_2$ 之莫耳比為 20 : 1 之聚合物電解質凝膠，此比例參考自 2013 年 Sharma 等人^[94]所揭示之聚合物電解質合成研究，隨後將相對 PEO 重量之不同重量百分比之 SN 溶於 1.5 mL 之 ACN，配製為溶液後添加至聚合物電解質凝膠中，並持續藉磁石攪拌子以轉速 500 rpm 攪拌 16 小時後，將所得之聚合物電解質凝膠倒入聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene; PTFE)皿中，置入充滿氮氣環境之手套箱中於常溫乾燥 24 小時，直至溶劑全數蒸乾即可得聚合物電解質薄膜。聚合物電解質之合成實驗步驟如圖 2-1 所示。

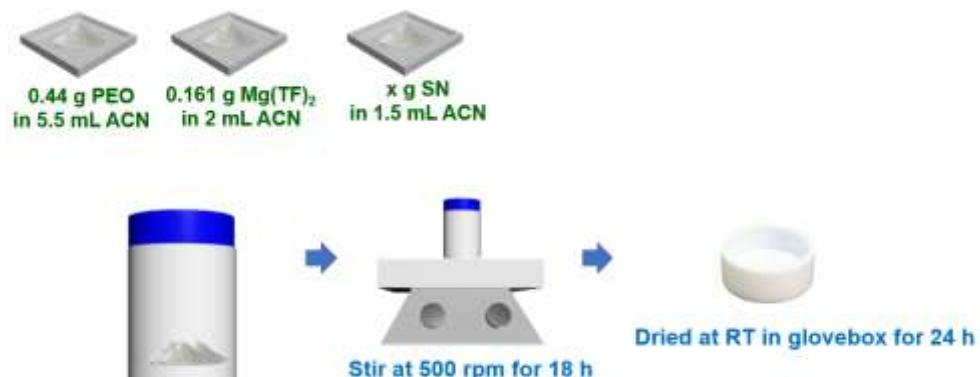
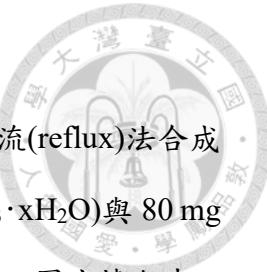


圖 2-1 聚合物電解質之合成步驟之示意圖。

2.2.2 鈦金屬修飾之奈米碳管之合成



本研究方法參考並改良 Yang 等人^[101]於 2017 年所揭示之回流(reflux)法合成鈦奈米粒子修飾之碳複合材料，以 50 mg 之氯化鈦水合物($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)與 80 mg 之多壁奈米碳管(MWCNT)作為反應前驅物，置於容量為 250 mL 之圓底燒瓶中，並添加 100 mL 之無水乙二醇(ethylene glycol anhydrous)於燒瓶中作為溶劑，置入一枚磁石攪拌子以確保系統內之反應均勻進行。將裝入前驅物之燒瓶置於超音波震盪機中進行持續 30 分鐘之震盪以利前驅物粉末均勻分散於溶劑中。待震盪完成後，將燒瓶移至以 175 °C 預熱之油浴中並架設回流冷凝裝置，於油浴內置入一枚磁石攪拌子後調整轉速為 500 rpm。通入氮氣使合成反應於惰性環境下進行，並使用回流法進行合成持續 3 小時，待合成結束後將燒瓶移出油浴直至冷卻至室溫。將冷卻之溶液分裝至離心管，以轉速 12100 rpm 離心 10 分鐘，並分別以去離子水與乙醇(ethanol)清洗沉澱各 3 次。隨後將粉末置於 60 °C 之真空烘箱乾燥 12 小時，直至溶劑全數蒸乾即可得鈦金屬修飾之奈米碳管複合材料(Ru/CNT)。

鈦金屬修飾之奈米碳管合成實驗步驟如圖 2-2 所示。

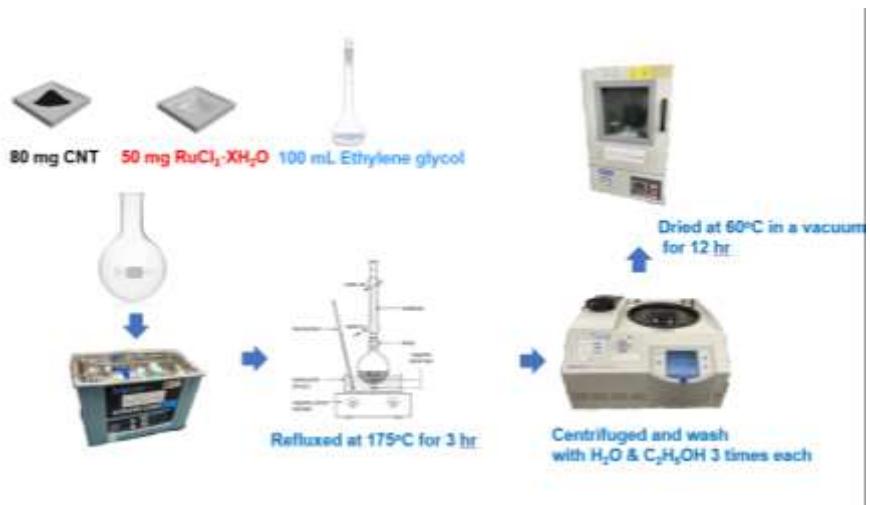


圖 2-2 鈦金屬修飾之奈米碳管合成實驗步驟示意圖。

2.2.3 陰極漿料之混合與塗佈

按重量百分比 9 : 1 之比例秤取 36 mg 於先前步驟所合成之 Ru/CNT 作為陰極催化層之主原料與 4 mg 聚偏二氟乙烯(PVDF)作為黏著劑，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。置入一枚磁石攪拌子於樣品瓶後，將樣品瓶移至加熱攪拌器，以轉速 500 rpm 攪拌 3 小時，待攪拌結束即完成陰極漿料之混合。隨後即可使用微量移液管(pipette)吸取 10 μ L 之 Ru/CNT 漿料，塗佈於裁切為直徑 13 mm 之碳紙(carbon paper)基板上。於塗佈前，碳紙基板應先保存於 60 $^{\circ}$ C 之真空烘箱內，以去除所吸附之水氣，避免秤量陰極重量時造成誤差。待 Ru/CNT 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 $^{\circ}$ 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鎳氫電池之 Ru/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。

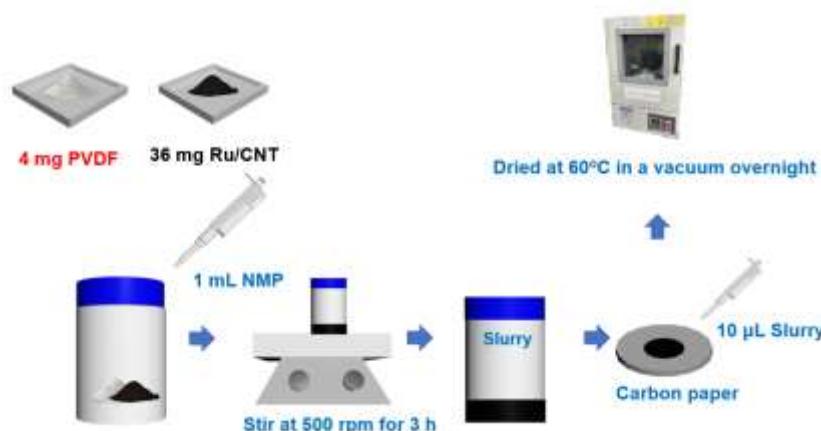


圖 2-3 陰極漿料之混合與塗佈之實驗步驟示意圖。

2.2.4 鈕扣型準固態鎂氧氣電池之組裝

鈕扣型準固態鎂氧氣電池之組裝將於充滿氮氣(Ar)環境之手套箱中進行，確保手套箱內之水氣值與氧氣值皆小於 1 ppm，以避免電池材料與空氣中之水氣等雜質於組裝過程中發生反應。所使用之 CR2032 鈕扣電池不鏽鋼上下蓋皆具直徑為 5 mm 之孔洞以利氣體流入電池內部進行反應。首先將塗佈完成之 Ru/CNT 陰極片置於不鏽鋼下蓋，並置入直徑為 20 mm 之玻璃纖維隔離膜。將鎂二(三氟甲基磺醯)亞銨($Mg(TFSI)_2$)溶於二乙二醇二甲醚(DEGDME)配製為濃度 1 M 之液態電解質後，以微量移液管吸取 20 μ L 之 $Mg(TFSI)_2$ 電解液並滴於 Ru/CNT 陰極片表面。隨後將合成之聚合物電解質薄膜脫模並裁切為直徑為 10 mm 之圓形電解質片後置於其上，並再次滴入 20 μ L 之 $Mg(TFSI)_2$ 電解液。將鎂金屬片以粗糙度為 P1000 之砂紙研磨表面，待表面之氧化層去除後，將鎂金屬片裁切為直徑為 8 mm 之圓形極片並置於聚合物電解質片上。依序置入不鏽鋼彈簧與不鏽鋼上蓋後，藉電池用之鉚合機將電池整體加壓密合後，將電池移至充放電測試用之專屬玻璃瓶，由氣孔以 5 L min^{-1} 之流速填充 O_2 氣體 10 分鐘後，使用橡皮塞密封氣孔以防止氣體逸散，即完成鈕扣型準固態鎂氧氣電池之組裝。鈕扣型準固態鎂氧氣電池之組裝實驗步驟如圖 2-4 所示。



圖 2-4 鈕扣型準固態鎂氧氣電池之組裝實驗步驟示意圖。

2.2.5 軟包型準固態鎂氧氣電池之組裝

軟包型準固態鎂氧氣電池之組裝將於工業技術研究院(Industrial Technology Research Institute; ITRI)材料與化工研究所之露點溫度為-60°C之乾燥室進行。將鋁塑膜(aluminum laminated film; ALF)裁切為長 10 cm、寬 6 cm 之尺寸，對摺後於其中一側裁切出長寬各為 2 cm 之方形孔洞。於未切孔洞面之內側置入聚丙烯(polypropylene; PP)板，以利極片之疊放。置入長寬各為 2 cm 之鎂金屬片作為陽極，並以聚醯亞胺(polyimide; PI)膠帶於其邊緣黏貼固定鎳(Ni)金屬極耳，隨後於陽極表面滴入 60 μ L 之 Mg(TFSI)₂ 電解液。置入長寬各為 2 cm 之聚合物電解質薄膜後，置入長寬各為 3cm 之玻璃纖維隔離膜並於其上滴入 60 μ L 之 Mg(TFSI)₂ 電解液。置入長寬各為 2 cm 且表面塗佈 CNT 漆料之碳紙陰極，並於碳紙邊緣黏貼市售之鋁(Al)極耳。此 CNT 漆料製程與 Ru/CNT 漆料相同，唯陰極催化層主原料替換為 MWCNT。待置入長寬各為 2 cm 孔洞之 PP 板以利壓緊電芯後，藉封口機以 180°C 熱壓密封鋁塑膜之四邊持續約 5 秒，即完成軟包型準固態鎂氧氣電池之組裝。軟包型準固態鎂氧氣電池之組裝實驗步驟如圖 2-5 所示。

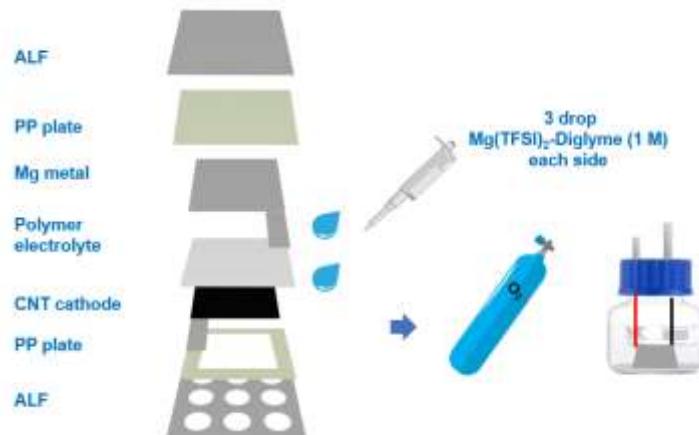


圖 2-5 軟包型準固態鎂氧氣電池之組裝實驗步驟示意圖。

2.3 分析儀器與其原理

此章節將介紹本研究所使用之分析儀器，如圖 2-6 所示，涵蓋聚合物電解質之特性量測、準固態鎂氧氣電池之電化學表現量測、陰極放電產物之成分鑑定及陽極表面形貌分析。

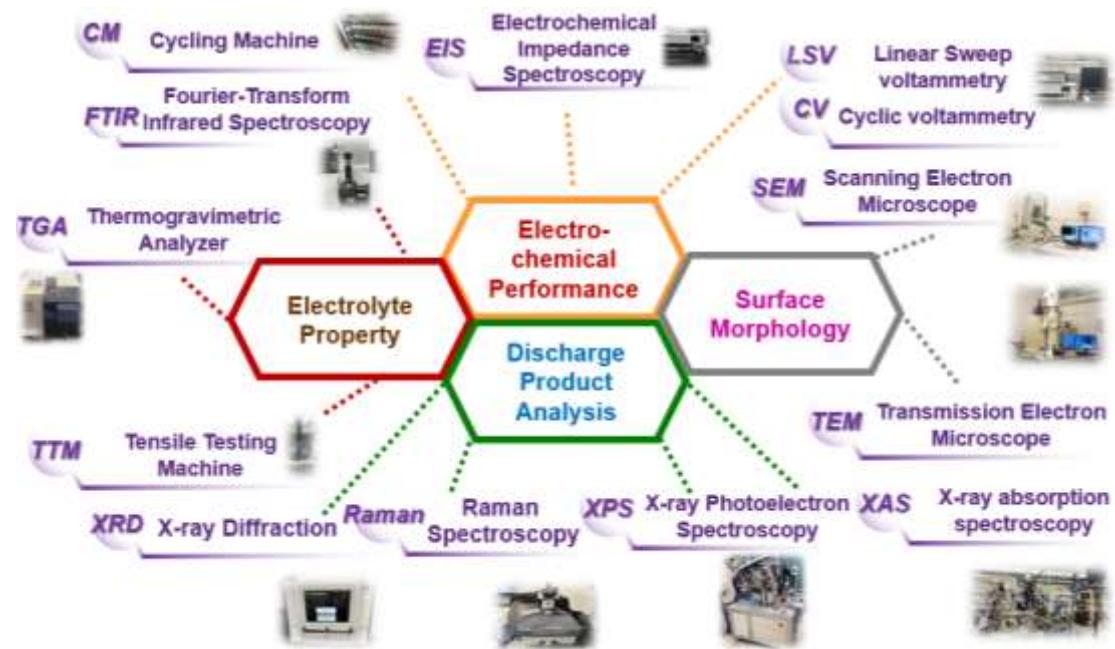


圖 2-6 本研究使用之分析儀器示意圖。

2.3.1 X 光繞射儀(X-ray diffractometer; XRD)

X 光繞射儀(XRD)為可應用於分析材料成分並判斷晶體結構之常見分析技術。當 X 光照射於固體材料時，因撞擊圍繞原子核運動之電子造成散射。^[102]受散射之 X 光將沿任意方向傳遞並相互干涉，若散射之 X 光波程差恰為波長之整數倍時，將形成建設性干涉，亦稱為繞射現象。此現象由 Laue 於 1912 年所揭示，然於隔年 Bragg 則將其應用為量測技術，其假設材料之原子表面為層狀結構，層與層之間距離為 d 。當 X 光入射於原子表面將形成反射波，若入射波與晶面之夾角恰與反射波與晶面之夾角同為 θ 時，此時 X 光波程差將恰為波長之 n 整數

倍以致發生繞射現象，稱之為布拉格繞射(Bragg's diffraction)，如圖 2-7 所示，並滿足數學式：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (式 2-1)$$

式 2-1 稱為布拉格定律(Bragg's law)，為布拉格射發生之必要條件。

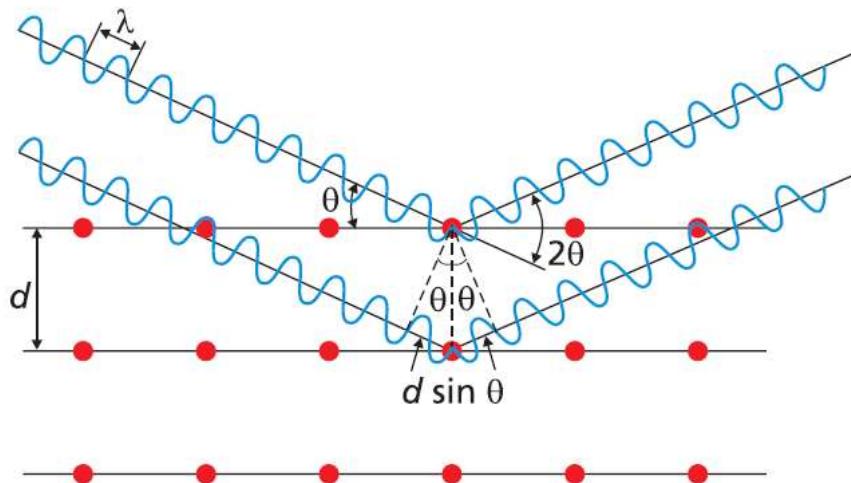


圖 2-7 布拉格繞射之示意圖。[103]

當固體材料之結晶度佳，材料內之原子結構將呈週期性有序排列，此時易發生高強度之 Bragg 繞射，且週期性與繞射角具高度相關性，若週期性愈低則繞射角愈高，故藉由量測 Bragg 繞射訊號強度與繞射角變化，即可推論原子結構與排列方式，進而確定材料之成分與晶體結構。

本研究使用 Bruker 公司生產之 D2 Phaser Diffractometer 粉末 X 光繞射儀，以鑑定合成之聚合物電解質成分與陰極放電產物之成分，如圖 2-8 所示。



圖 2-8 X 光繞射儀實際圖。

2.3.2 拉曼光譜儀(Raman spectroscopy)

拉曼光譜儀為研究分子結構與化學鍵結常見之光譜分析技術。當入射光照射於材料時，若入射光與分子之間發生非彈性碰撞，則散射光頻率將與入射光頻率相異，此散射光稱之為拉曼散射(Raman scattering)。^[104]拉曼散射由斯托克斯位移(Stokes shift)與反斯托克斯位移(anti-Stokes shift)所構成。若材料分子受入射光照射而由基態(ground state)躍遷至虛擬態(virtual state)之短暫不可觀測之量子態後，躍遷回相對基態能量較高之振動態(vibrational state)時，此時入射光頻率高於散射光頻率，此現象稱為斯托克斯位移，如圖 2-9 所示。若材料分子受入射光照射而由振動態躍遷至虛擬態後，躍遷回相對能量較低之基態時，此時入射光頻率低於散射光頻率，此現象稱為反斯托克斯位移。因斯托克斯位移能量較強，傳統拉曼光譜儀以量測斯托克斯位移為主，反斯托克斯位移則以鑑定含螢光之樣品為主。因拉曼散射之訊號相對由彈性碰撞所造成之瑞利散射(Rayleigh scattering)較弱，拉曼光譜儀須先由多光柵系統進行分光，再藉濾波器(notch filter)以濾除瑞利散射所造成之雜訊，所取得之拉曼散射訊號方可構成光譜，以鑑定分子結構與化學鍵結。

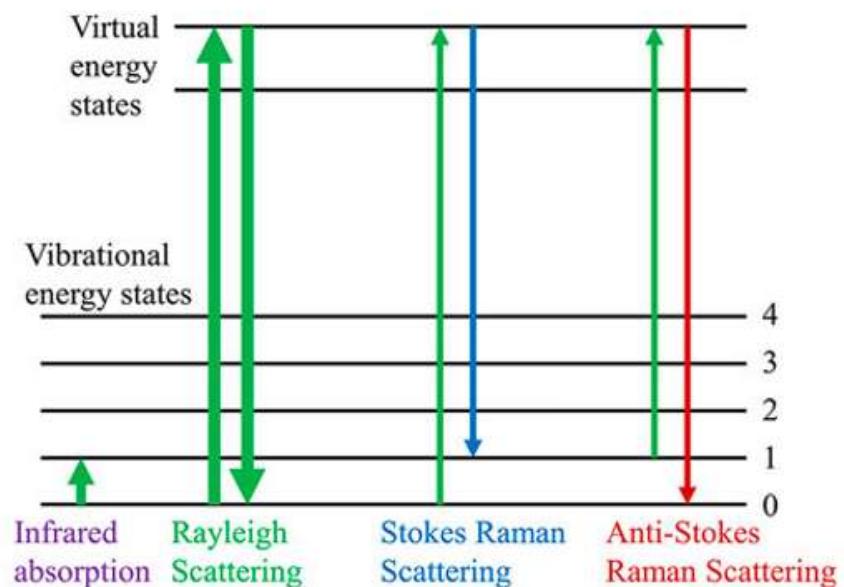


圖 2-9 拉曼散射示意圖。^[105]

本研究使用 Thermo Fisher Scientific 公司生產之 DXR Raman Microscope 拉曼光譜儀，以鑑定陰極放電產物之成分，如圖 2-10 所示。



圖 2-10 拉曼光譜儀實際圖。

2.3.3 傅立葉轉換紅外光譜(Fourier-transform infrared spectroscopy; FTIR)

傅立葉轉換紅外光譜(FTIR)為研究分子振動與鑑定官能基之吸收光譜分析技術。儀器內之發光黑體源將產生紅外光束，穿過邁克森干涉儀(Michelson interferometer)時進行光譜編碼，將按光程差之異同重新組合光束並產生干涉圖。

^[106]邁克森干涉儀由一枚分光鏡、一枚移動平面鏡及一枚固定平面鏡所構成，當光束進入邁克森干涉儀，分光鏡反射一半之光束至固定鏡，經反射後透射入分光鏡而入射至偵測器。而分光鏡反射另外一半光束至移動鏡，經反射回分光鏡後將再次反射至偵測器。若透射光與反射光之光程差為波長之整數倍，將形成相長之建設性干涉；若透射光與反射光之光程差為波長之奇數倍，將形成相消之破壞性干涉。當穿過干涉儀之光束將進入樣品鑑定區，材料樣品僅吸收特定頻率之光束，此時偵測器將同時記錄所有頻率能量相對時間之干涉圖訊號，於測量之同時發光源亦將產生額外之光束疊加於訊號中以提供測量環境之背景值。經程式以傅立葉轉換干涉圖譜訊號後，樣品之干涉圖譜扣除背景圖譜即可得理想之紅外吸收光譜。

藉分析吸收峰訊號與波數位置即可判斷原子鍵結種類。大體而言，單鍵易於 2500 cm^{-1} 以上之高波數區域所觀測，三鍵與雙鍵則分別易於 2000 至 2500 cm^{-1} 與 1500 至 2000 cm^{-1} 之中波數區域所觀測， 650 至 1500 cm^{-1} 之低波數區域則易觀測樣品分子之整體特徵，可用以識別樣品分子成分，故此低波數區域亦稱指紋區(fingerprint region)，如圖 2-11 所示。



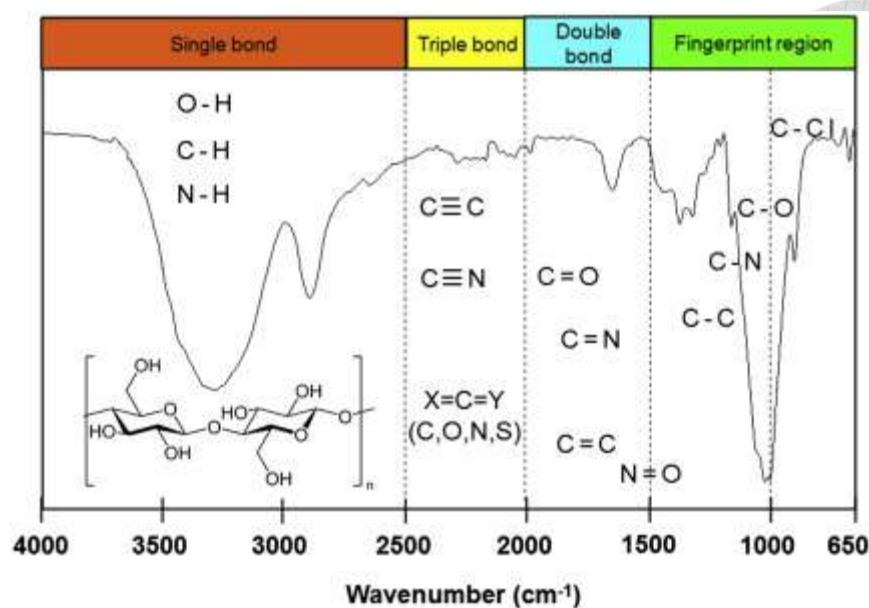


圖 2-11 傅立葉轉換紅外光譜儀圖譜分析示意圖。^[106]

本研究使用 PerkinElmer 公司生產之 Spectrum two 傅立葉轉換紅外光譜儀，以鑑定聚合物電解質之成分，如圖 2-12 所示。



圖 2-12 傅立葉轉換紅外光譜儀實際圖。

2.3.4 热重量與差熱分析儀 (thermogravimetric analysis and differential thermal analysis; TGA and DTA)

熱重量分析儀(TGA)為研究材料於高溫下熱分解狀況之分析技術，用以觀察材料於不同溫度與氣體環境中之質量變化。^[107]若質量產生正變化，則可能源自吸收、氧化、還原等現象；若質量產生負變化，則可能源自脫附、熱分解、蒸發等現象。TGA 將樣品質量隨時間或溫度之變化繪製為曲線圖，藉此推測樣品於該時間或溫度下之物理變化現象。

差熱分析(DTA)為 TGA 所附加之功能，用以得知材料經吸熱與放熱現象所提供之定性或定量資訊。藉對於樣品與標準品施予相同之熱流，若樣品發生吸熱現象，所得之樣品溫度低於標準品溫度；若樣品發生放熱現象，則所得之樣品溫度高於標準品溫度。藉比較樣品與標準品於相同熱通量下之溫度差，DTA 將此溫度差隨時間或溫度之變化繪製為曲線圖，即可推測樣品之熱容量，抑或於特定時間或溫度下所發生如相轉化等熱性質變化。

本研究使用 Rigaku 公司生產之 STA8122 热重與差热分析仪，以觀察聚合物電解質薄膜之熱分解與相轉化狀況，如圖 2-13 所示。



圖 2-13 热重量與差热分析儀實際圖。

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

掃描式電子顯微鏡(SEM)為觀察材料表面形貌之電子顯微鏡技術。儀器內之電子槍激發出一次電子(primary electron; PE)束^[108]，撞擊至材料表面後，電子束將與圍繞於材料原子核周圍之電子產生庫侖作用。^[108]若此庫侖作用為彈性碰撞，則散射之電子將與入射電子能量相同，如背向散射電子(backscattered electron; BSE)；若此庫侖作用為非彈性碰撞，則入射之電子部分能量將由材料之電子所吸收，散射之電子能量下降，稱之為二次電子(secondary electron; SE)。當內殼層之電子受電子束激發而脫離原子，外殼層之電子容易躍遷至該電洞並釋出能量，若該能量以 X 光形式釋放，則此 X 光稱之為特徵 X 光(characteristic X-ray)；若該能量傳遞至外殼層電子使其受激發而脫離原子，則此電子稱之為歐傑電子(Auger electron)，如圖 2-14 所示。

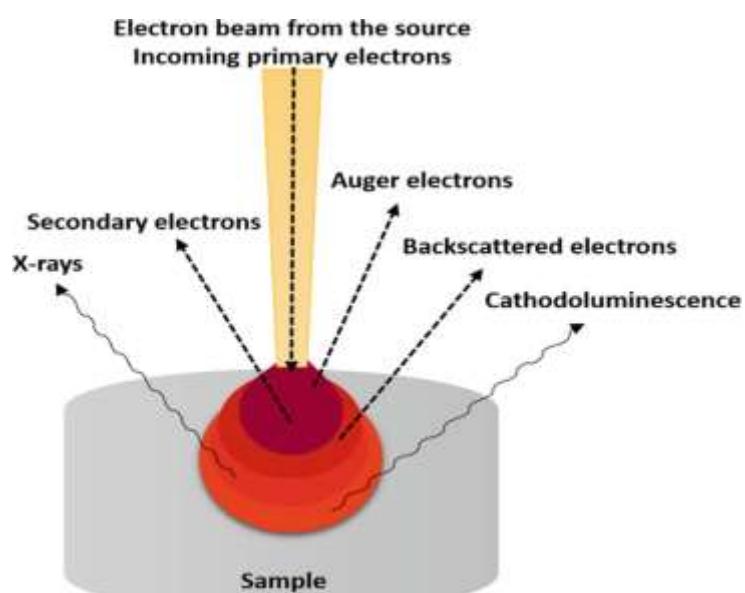


圖 2-14 電子束與材料電子產生之庫侖作用示意圖。^[108]

SEM 主要藉偵測二次電子與背向散射電子之訊號以成像。二次電子為較重要之訊號源，其可提供樣品表面形態等資訊，而背向散射電子則用以調整影像之

對比，或藉影像之亮度判斷元素之差異。特徵 X 光則可藉能量色散 X 光譜(energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS)進行分析，用以判斷材料表面之元素分布與組成。

本研究使用 JEOL 公司生產之 JSM-7600F 掃描式電子顯微鏡，以分析陰極與陽極之表面形貌，並藉其附加之 EDS 功能，判斷陰極放電產物之元素組成，如圖 2-15 所示。



圖 2-15 掃描式電子顯微鏡實際圖。

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

穿透式電子顯微鏡(TEM)與 SEM 同為觀察材料表面形貌之重要電子顯微鏡技術，然可實現較 SEM 更高倍率與解析度之影像。藉加熱鎢絲激發出電子束^[109]，電子束將穿透欲觀測之樣品。^[109]因電子穿透能力較差，易遭較厚之樣品所吸收，故樣品厚度應控制於數百 \AA 之內，並置於專屬試片上。當電子束撞擊至材料表面時，部分電子將遭材料吸收，其餘電子則因圍繞於材料原子核周圍之電子產生庫侖作用而散射，此庫侖作用隨入射電子與樣品之距離減少而增加，造成影像之對比。同理，高原子序之元素將造成最廣泛之散射，故於影像之對比亦較顯著。

本研究使用 JEOL 公司生產之 JEM-2100F 穿透式電子顯微鏡，以分析陰極

之表面形貌，如圖 2-16 所示。其附加 EDS 與選區電子繞射(selected area electron diffraction; SAED)功能，可藉 EDS 判斷陰極放電產物之元素組成。SAED 則可藉觀察特定區域之繞射圖譜，用以識別晶體結構、判斷晶面方向、檢查晶體缺陷等功能。

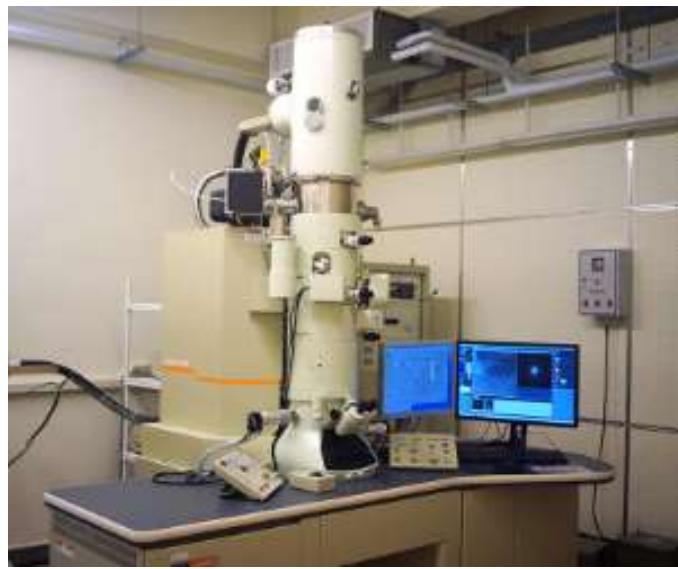


圖 2-16 穿透式電子顯微鏡實際圖。

2.3.7 X 光光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

X 光光電子能譜儀(XPS)為可精確分析材料表面化學成分之重要技術。當高能量之 X 光照射於材料表面時^[110]，基於光電效應，當入射光能量大於內殼層電子之束縛能(binding energy)，所供給之能量足以使電子受激發後釋出並游離為自由電子，此類因光照射而釋出之電子稱為光電子(photoelectron)。^[110]由能量守恆之角度，此現象須滿足關係式所示：

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (式 2-2)$$

E_k 為光電子之動能， h 為普朗克常數(Plank constant)， ν 為入射光之頻率， E_b 為電子之束縛能， φ 為功函數(work function)，即欲釋出電子須施予之最小能量。此式物理意義為光電子之動能值即入射光能量扣除束縛能與功函數後之剩餘值。

由此式可得知藉施予固定能量之 X 光，因各殼層之電子束縛能不一，造成光電子動能產生差異。XPS 即藉由量測光電子動能，計算出電子束縛能，進而分析材料之元素組成與電子價態等資訊，如圖 2-17 所示。

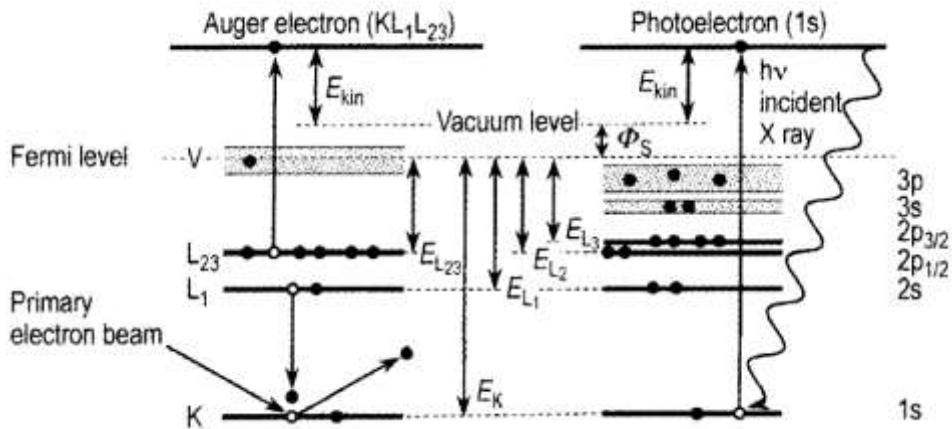


圖 2-17 X 光光電子能譜儀工作原理示意圖。[110]

本研究使用 ULVAC PHI 公司生產之 5000 Versa Probe III X 光光電子能譜，以分析陰極表面之元素組成，如圖 2-18 所示。同時使用其附加之離子槍功能針對樣品進行表面清潔，並使用電子中和槍功能對樣品進行電荷補償，以得高品質之 XPS 分析圖譜。



圖 2-18 X 光光電子能譜儀實際圖。

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

X 光吸收光譜(XAS)為可分析材料氧化價態與配位環境之光譜技術。當 X 光照射於材料時，材料內部之電子將吸收高能量光子，由內殼層軌域受激發而躍遷至高能階之空軌域。^[111]若外殼層軌域之電子躍遷至內殼層以填補此電洞，將釋放歐傑電子與螢光，此時吸收截面積增加並造成吸收係數陡增，則光電子初始態所屬之殼層即稱為吸收邊緣(absorption edge)。當光子能量與發生躍遷之二能階差相同，便將產生不連續之吸收邊或能峰，曲線下之面積代表未成態密度。故藉量測相同元素之不同吸收邊緣便可於光譜獲得不同之未成態密度，如圖 2-19 所示。

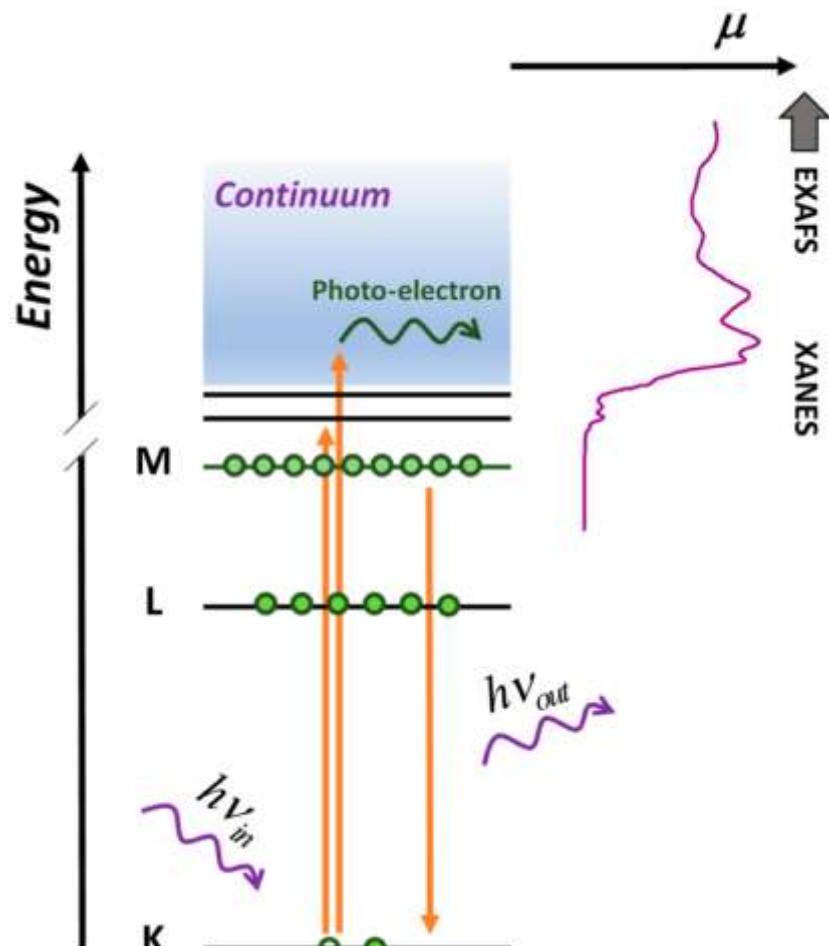


圖 2-19 X 光吸收光譜工作原理示意圖。^[112]

XAS 依能量範圍可分為 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。XANES 之能量範圍為主要吸收邊緣之 50 eV 以下至 100 eV 以上，當內殼層電子躍遷至原子間外殼層軌域所混成之能帶時，所構成之光譜即為 XANES，可用以判斷電子之束縛帶或原子之局部電子結構。EXAFS 則以 XANES 區域延伸至主要吸收邊緣之數百 eV 以上，此光譜主因吸收原子附近存在其他原子時，當釋放之光電子撞擊其他原子造成散射，因其具波之性質，故散射之光電子波將與原先傳播之光電子波發生干涉，構成 EXAFS 光譜，可用以判斷吸收原子之配位環境與原子間之鍵長等資訊。

XAS 分析因需高強度、低發散及單色性強之 X 光源，故多於同步輻射實驗設施進行。本研究使用國家同步輻射中心(National Synchrotron Radiation Research Center; NSRRC)TLS 20A1 光束線之 X 光吸收光譜，藉分析陰極放電產物之氧化價態以辨識其成分，如圖 2-20 所示。

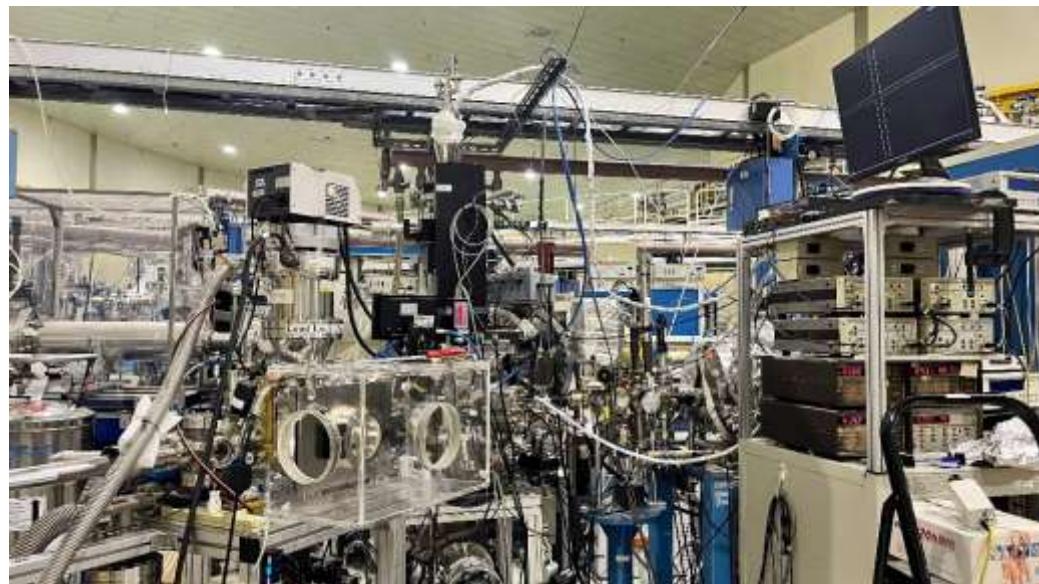


圖 2-20 X 光吸收光譜實際圖。

2.3.9 線性掃描伏安法與循環伏安法(linear sweep voltammetry and cyclic voltammetry; LSV and CV)

線性掃描伏安法(LSV)與循環伏安法(CV)為電化學領域中用以觀察氧化還原反應進行狀況之重要量測技術。若欲進行 LSV 與 CV 之量測皆須使用以工作電極(working electrode; WE)、對電極(counter electrode; CE)及參考電極(reference electrode; RE)所組成之三電極系統。工作電極主要用以發生氧化還原反應，藉施予電壓以供給或接收電子，故工作電極應具備寬電化學勢窗口與高訊雜比等特性。對電極用以輔助工作電極，亦稱為輔助電極(auxiliary electrode; AE)，一般進行與工作電極相反之半反應，以確保電流迴路之進行，如工作電極進行氧化反應時，則對電極將進行還原反應，故對電極應具備高穩定性與高導電性之特性，並具相對工作電極較大之表面積，使電子迴路功能完整且快速。參考電極為具穩定且已知電極電位之電極，一般避免電流通過參考電極，其用以計算與工作電極之電位差。

LSV 藉施予固定之電壓觀察工作電極上之電流隨時間之變化，並線性掃描工作電極與參考電極間之電位差，以觀察物質進行氧化或還原反應之狀況。

^[113]LSV 常用以測量電極或電解質之電化學勢窗口穩定度，將由起始電位進行線性掃描直至終止電位，並記錄工作電流隨施加電壓之變化曲線，於過程中曲線斜率急遽變化時即為氧化或還原反應開始發生處，對應之電壓值即為電化學勢窗口之界限值。

本研究使用 Metrohm AG 公司生產之 Autolab PGSTAT30 電化學分析儀之 LSV 功能，以 0.1 V s^{-1} 之掃描速率於 0 V 至 5.5 V 之電壓區間進行掃描，以測量聚合物電解質之電化學勢窗口穩定度，如圖 2-21 所示。



圖 2-21 電化學分析儀實際圖。

CV 之原理與 LSV 相似，然 CV 施予之電壓為循環電壓，將於掃描至終止電位後，以相同掃描速率改變回起始電位，藉此觀察可逆反應物之氧化反應與還原反應發生狀況。^[114]當低電位往高電位掃描時，反應物經氧化反應時將形成氧化峰，曲線斜率急遽變化時所對應之電位即為氧化電位，而氧化峰之峰值則稱為氧化峰電流，同理當高電位往低電位掃描時，反應物亦將形成還原峰。藉判斷氧化還原電位與氧化還原峰電流，可用以分析電池之電化學穩定性。

本研究使用 CHI Instruments 公司生產之 CHI611E 電位測試儀之 CV 功能，以 1 mV s^{-1} 之掃描速率於 0.5 V 至 3.5 V 之電壓區間進行掃描，藉此測量 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池之氧化還原電位與電化學穩定性，如圖 2-22 所示。

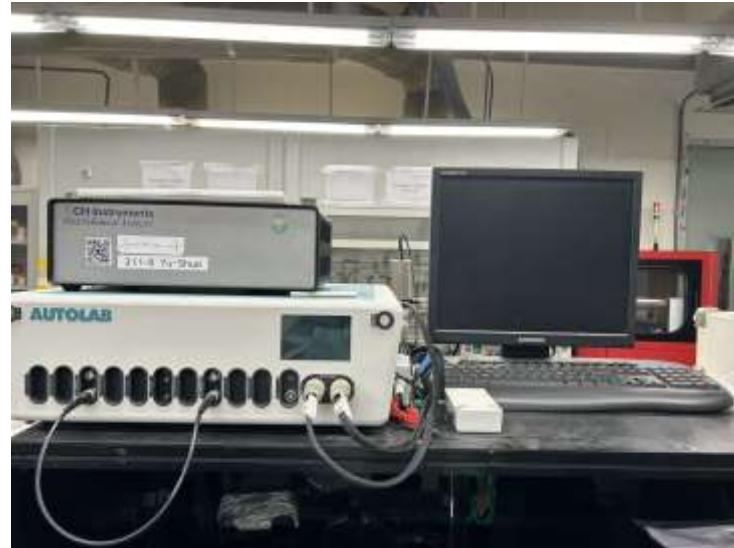


圖 2-22 電位測試儀實際圖。

2.3.10 電化學阻抗頻譜(electrical impedance spectroscopy; EIS)

電化學阻抗頻譜(EIS)為電化學領域中探討電解質本身性質或電解質與電極間之界面反應之重要分析技術。於傳統電化學電池中，所可能發生之反應涵蓋反應物之濃度、電荷轉移(charge transfer)、電解質與電極間之質量轉移(mass transfer)及電解質本身之內電阻，此些反應皆可由各式電阻或電容進行串接所形成之等效電路表示，故 EIS 可用於觀察質量轉移、電荷轉移、擴散等行為。

EIS 藉施加交流電以進行測量，以利觀測電容、電感及擴散作用。^[115] EIS 藉施加將進行微小訊號變化之正弦波電壓，觀察電化學系統相對應之電流與阻抗，此時對應之電流為偽線性之結果，將為具相位偏移之正弦波電流。根據歐姆定律(Ohm's law)，藉電壓與電流之關係式可得阻抗，其關係式如式 2-3 至式 2-6 所示：

$$\omega = 2\pi f \quad (式 2-3)$$

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (式 2-4)$$

$$I = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (式 2-5)$$

$$Z = E/I = E_0 \sin(\omega t)/I_0 \sin(\omega t + \theta) = Z_0(\cos\theta + i\sin\theta) = Z' - iZ'' \quad (式 2-6)$$

上述關係式中， f 為施加頻率， ω 為角頻率， t 為時間， E 為施加之交流電壓， E_0 為電壓振幅， I 為對應之交流電流， I_0 為電流振幅， θ 為相位差， Z 為交流阻抗，其為複數，可拆解為實部 Z' 與虛部 Z'' 。以 Z' 與 Z'' 所繪製之關係圖稱為奈奎斯特圖(Nyquist plot)，將其拆解為合理之等效電路，即可分析各式複雜之電化學作用。

本研究使用蘭德爾等效電路(Randles circuit)進行擬合分析，為 EIS 常見之等效電路模擬形式，其中電解質之體(bulk)電阻為 $R1$ ，電解質與電極界面之電荷轉移(charge transfer)電阻為 $R2$ ，電雙層(double layer)賈電容(pseudocapacitance)為 $CPE1$ ，其源自電解質內之非活性離子於電極表面發生電吸附，導致其發生電荷分布改變，沃伯格(Warburg)阻抗為 W_{o1} ，其為隨頻率變動之離子擴散阻抗，於等效電路中可視為無數電阻與電容並聯後串聯之結果。將 $R1$ 串聯 $R2$ 後，將 $R2$ 與 $CPE1$ 進行並聯，於 $R2$ 後再串聯 W_{o1} ，即為蘭德爾等效電路，如圖 2-23 所示。

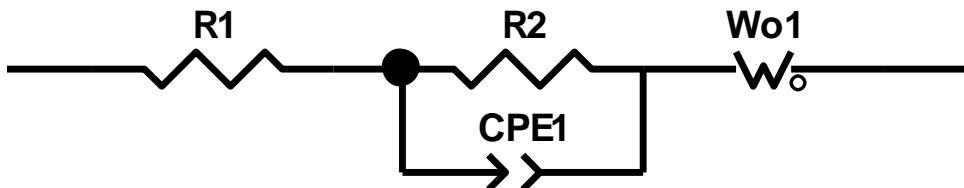


圖 2-23 蘭德爾等效電路示意圖。

本研究使用 Metrohm 公司生產之 Autolab PGSTAT302N 電化學分析儀之 EIS 功能。將聚合物電解質兩側濺鍍金原子作為阻隔電極，並將其組裝為鈕扣型電池，使鎂離子僅於聚合物電解質內移動，藉此測量聚合物電解質於 $0.1\text{--}10^7\text{ Hz}$ 頻率範圍內之阻抗變化，並計算聚合物電解質之離子電導率，如圖 2-21 所示。



2.3.11 拉伸試驗機(tensile testing machine)

拉伸試驗機為量測材料機械強度之常見儀器。藉固定樣品兩端並緩慢施加負荷，同時精確紀錄材料之伸長量與施加之拉伸力，以觀察材料之降伏強度、破裂強度、最大伸長量等機械性質。^[116]

本研究於工業技術研究院材料與化工研究所進行，並使用 IMADA 公司生產之 DSV-50N 拉伸試驗機，以測量聚合物電解質薄膜之拉伸強度，如圖 2-24 所示。



圖 2-24 拉伸試驗機實際圖。

2.3.12 充放電量測儀(cycling machine)

本研究使用佳優科技公司(AcuTech)生產 BAT-750B 之充放電測試儀，如圖 2-25 所示。其工作電壓設定上限為 5 V，電流設定上限為 50 mA，可針對各式充放電條件進行設定。

本研究藉此充放電測試儀量測 Mg–O₂ 電池於定電流條件下之最大放電電容量表現與循環充放電壽命表現。最大放電測試於電流密度為 100 mA g⁻¹ 且截止電壓為 0.5 V 之條件下進行。循環充放電測試於電流密度為 100 mA g⁻¹，充放電電壓區間為 0.5 V 至 3.5 V 且截止電容量為 500 mAh g⁻¹ 之條件下進行。



圖 2-25 充放電量測儀實際圖。

第三章 結果與討論



3.1 聚合物固態電解質之分析與比較

聚合物固態電解質具高安全性、高撓曲性、尺寸穩定性佳等優點，故廣泛應用鋰離子電池與金屬空氣電池等領域。理想之聚合物固態電解質應具高離子電導率、高熱穩定性、穩定電化學勢窗口、高拉伸強度等特性，故本研究將針對上述特性進行量測，並藉各式儀器技術進行分析，探討影響聚合物固態電解質表現之因素。

3.1.1 交流阻抗量測

藉電化學阻抗頻譜(EIS)對聚合物固態電解質施加交流電，並分析對應之阻抗值，可揭示聚合物固態電解質之離子電導率、阿瑞尼斯活化能(Arrhenius activation energy)、離子擴散係數(ion transport number)等特性。

本研究將合成之聚合物電解質兩側濺鍍金原子作為阻隔電極，並將其組裝為金|聚合物電解質|金(Au|PE|Au)形式之對稱電池，使鎂離子僅於聚合物電解質內移動。藉 EIS 對此對稱電池施加交流電，量測其於 $0.1\text{--}10^7\text{ Hz}$ 頻率範圍之阻抗值變化，並以蘭德爾等效電路進行擬合分析，以觀察其內部發生之電化學反應。

3.1.1.1 定溫下離子電導率隨丁二腈添加比例變化之趨勢

丁二腈(SN)為常見之電解質添加劑，添加於聚合物電解質時可提升電解質之離子電導率。本研究欲藉添加 SN 提升合成之 PEO-Mg(TF)₂ 聚合物電解質之離子電導率表現，並觀察 SN 添加量對聚合物電解質離子電導率之影響，離子電導率計算公式如式 3-1 所示：

$$\sigma = \frac{d}{(R1+R2)A} \quad (式 3-1)$$

σ 為離子電導率， d 為聚合物電解質之厚度， A 為金電極之面積，經計算所得之離子電導率單位為 $S\text{ cm}^{-1}$ 。本研究觀察 PEO-Mg(TF)₂ 聚合物電解質於室溫由未添加經添加至 40 wt% SN 後之離子電導率變化，結果如圖 3-1 所示，可得知離子電導率隨 SN 含量增加而逐漸提升，並於添加 30 wt% 時達最佳之離子電導率 $3.9 \times 10^{-5} S\text{ cm}^{-1}$ ，然當 SN 添加量超過 30 wt% 後，離子電導率則呈逐漸下降之趨勢。此現象之成因可藉 Homann 等人^[117]與 Chen 等人^[93]之研究說明：離子於 PEO 乃藉其非晶相之鏈段運動(segmental chain motion)進行傳導。若 PEO 結晶度過高，可傳導離子之非晶相鏈段數量有限，導致離子傳導效率不佳。而 SN 可抑制聚合物之結晶度並促進鎂離子鹽解離，同時增加鎂離子與可傳導離子之非晶相鏈段，以提升離子電導率表現。然因 SN 為非離子型塑化晶體，過多而無效之 SN 反將作為絕緣體以阻礙鎂離子傳導，造成離子電導率下降。

本研究可得知 SN 之優選添加量為 30 wt%，其室溫離子電導率為 $3.9 \times 10^{-5} S\text{ cm}^{-1}$ ，將其命名為 PEO-Mg(TF)₂-30SN，故於後續之準固態 Mg-O₂ 電池相關研究將使用此優選之 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質。

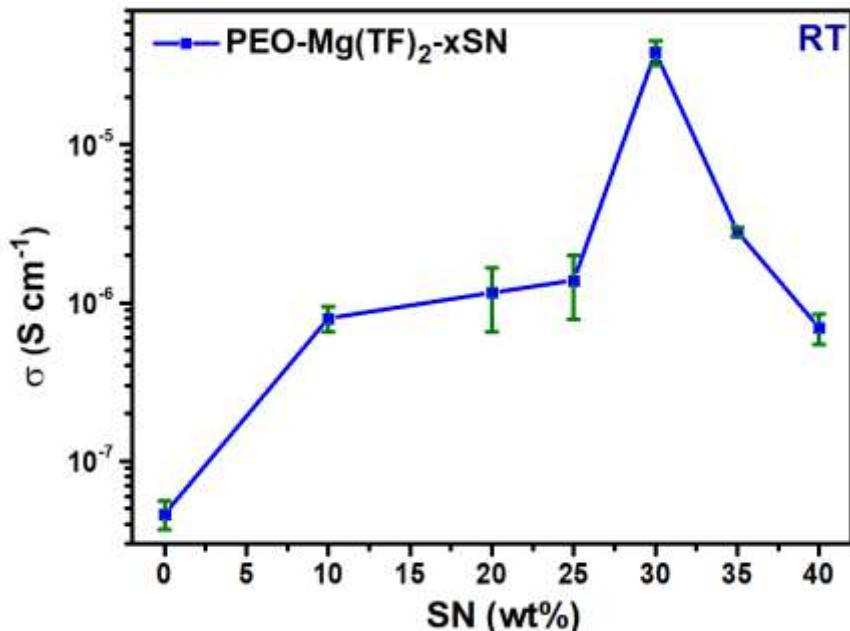


圖 3-1 聚合物電解質之室溫離子電導率隨 SN 添加量變化之趨勢圖。



3.1.1.2 阻抗隨溫度變化之趨勢

阿瑞尼斯活化能為電解質內離子欲進行遷移所須克服之能量障礙，為電解質相關研究中相當重要之特性表現。為觀察聚合物電解質之阿瑞尼斯活化能表現，本研究將 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質由室溫 25°C 加熱至 30、40、50 及 60°C，並量測其阻抗隨各溫度之變化，如圖 3-2(a)所示，可得知電阻將由 3000 Ω 降至 250 Ω，經計算各溫度之離子電導率後，以溫度倒數作為 x 軸、離子電導率之對數作為 y 軸進行作圖並繪製一條趨勢線，如圖 3-2(b)所示，根據阿瑞尼斯方程式(Arrhenius equation)，可藉量測該趨勢線斜率以求得聚合物電解質之阿瑞尼斯活化能，阿瑞尼斯方程式如式 3-2 所示：

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{E_a}{k_b T} \quad (式 3-2)$$

σ 為離子電導率，A 為常數， E_a 為活化能， k_b 為波茲曼(Boltzmann)常數，T 為克氏溫度(Kelvin; K)。由圖 3-2(b)可得知聚合物電解質之阿瑞尼斯活化能為 1.23 eV，根據相關文獻所述，其值符合預期。^[118]相關係數 R^2 為 0.95，其值愈接近 1 表示其可信度愈高，故此結果具相當高之可信度。

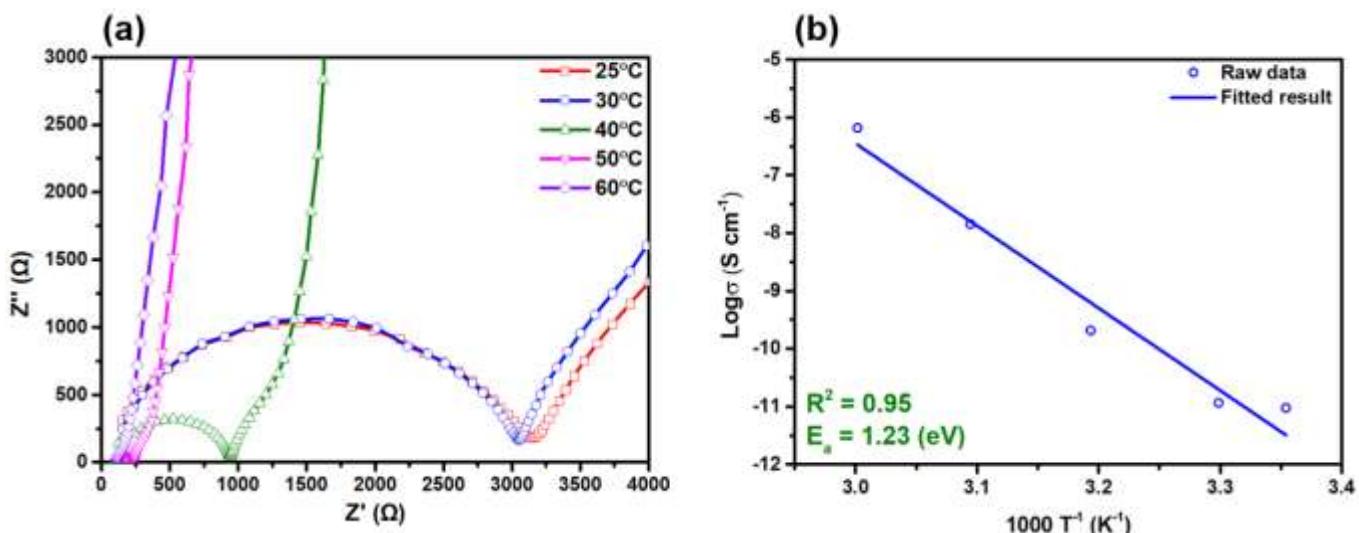


圖 3-2 聚合物電解質(a)阻抗隨溫度變化圖與(b)阿瑞尼斯活化能圖。



3.1.1.3 鎂離子遷移數量測

離子遷移數(ion transport number; t_i)為評估特定離子於電解質中傳導能力之重要參數，其總和應為 1。本研究欲探討鎂離子(Mg^{2+})於 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質中之傳導能力，故藉量測鎂離子遷移數(magnesium ion transport number; $t_{Mg^{2+}}$)以評估該能力。鎂離子遷移數之量測方法參考並改良 Evans 等人^[119]之研究，組裝鎂|聚合物電解質|鎂($Mg|PE|Mg$)形式之對稱電池，並施加恆定電壓令其發生極化，經一段時間反應達穩定後，記錄極化前後之電流與阻抗值，並經式 3-3 計算即可得知鎂離子遷移數，式 3-3 如下所示：

$$t = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})} \quad (式 3-3)$$

t 為離子遷移數， ΔV 為施加電壓值， I_0 為極化前之初始電流值， R_0 為極化前之初始阻抗值， I_{ss} 為極化後達穩定態(steady state)之電流值， R_{ss} 為極化後達穩定態之阻抗值。本研究組裝對稱電池後，對其施加恆定電壓 10 mV，此參數參考自 Kumari 等人^[120]之研究，待其極化達 1 小時以確保其達穩定態後方可記錄其穩定態之電流與阻抗值，結果如圖 3-3 所示，極化前之電流值 I_0 為 0.27 μ A、阻抗值 R_0 為 2552 Ω ，極化並達穩定態後之電流值 I_{ss} 為 0.03 μ A、阻抗值 R_{ss} 為 2752 Ω ，經計算可得鎂離子遷移數 $t_{Mg^{2+}}$ 為 0.11，根據相關文獻所述，其值符合預期。^[121]

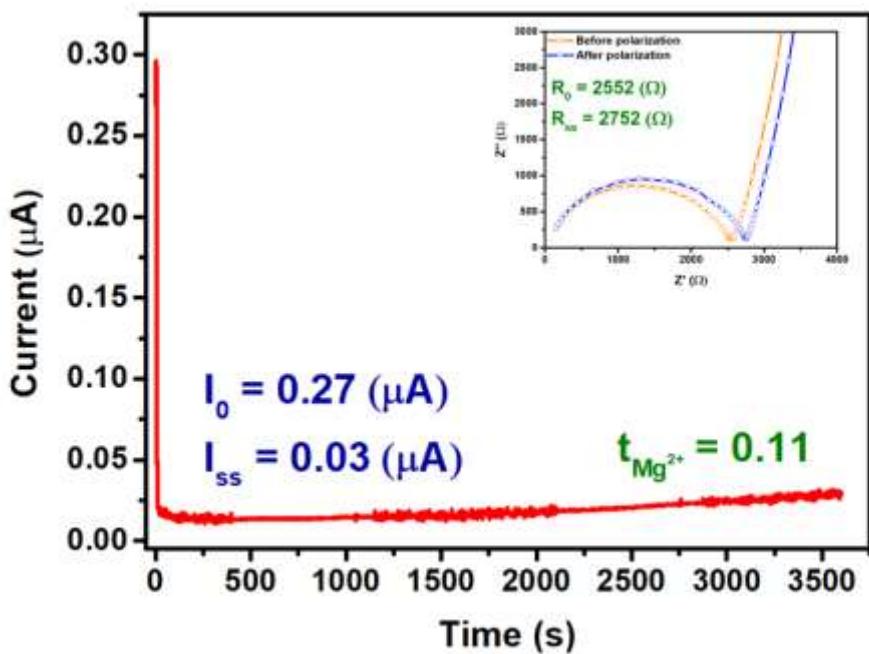


圖 3-3 聚合物電解質之極化曲線與鎂離子遷移數結果圖。

3.1.2 聚合物電解質之成分與結晶度鑑定

為印證 Homann 等人^[117]與 Chen 等人^[93]之說法，本研究欲鑑定 PEO-Mg(TF)_2 聚合物電解質之成分，以探討其 PEO 之結晶度隨 SN 添加量改變而變化之狀況，與其對離子電導率造成之影響。故藉 X 光繞射鑑定、傅立葉轉換紅外光譜分析及差熱分析進行聚合物電解質之成分鑑定與特性分析，以觀察各特性隨 SN 添加量改變而對應之變化趨勢。

3.1.2.1 X 光繞射鑑定

本研究藉 X 光繞射儀(XRD)鑑定未添加、添加 20 wt% 及添加 30 wt% SN 之 PEO-Mg(TF)_2 聚合物電解質之晶體結構，並同時鑑定純 PEO 粉末作為參考，如圖 3-4 所示。由 XRD 圖譜可得知 PEO 粉末於 2θ 為 19° 與 23° 處具兩明顯之繞射峰，分別對應(120)與(112)平面，並於所有聚合物電解質之繞射圖譜中皆可觀察至此二繞射峰，然隨 SN 添加量提升，可顯著觀察此二繞射峰具強度下降且半高

寬增加之趨勢，故針對(112)繞射峰進行更精確之峰值分析，結果如圖 3-5 所示，可得知當 SN 添加量由 0 提升至 30 wt% 時，繞射峰強度由 3706 降至 1775，而半高寬則由 0.8° 升至 1.4° ，繞射峰強度下降且半高寬上升之現象可說明繞射峰結晶度之下降，故根據 X 光繞射圖譜結果可得知 SN 將降低 PEO 之結晶度。

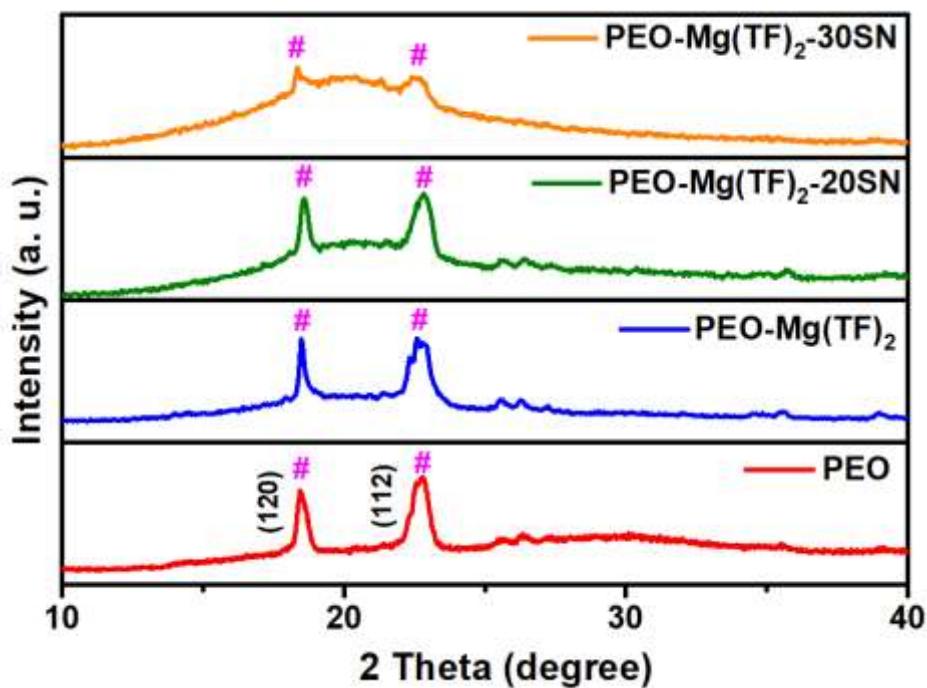


圖 3-4 聚合物電解質之 XRD 圖譜。

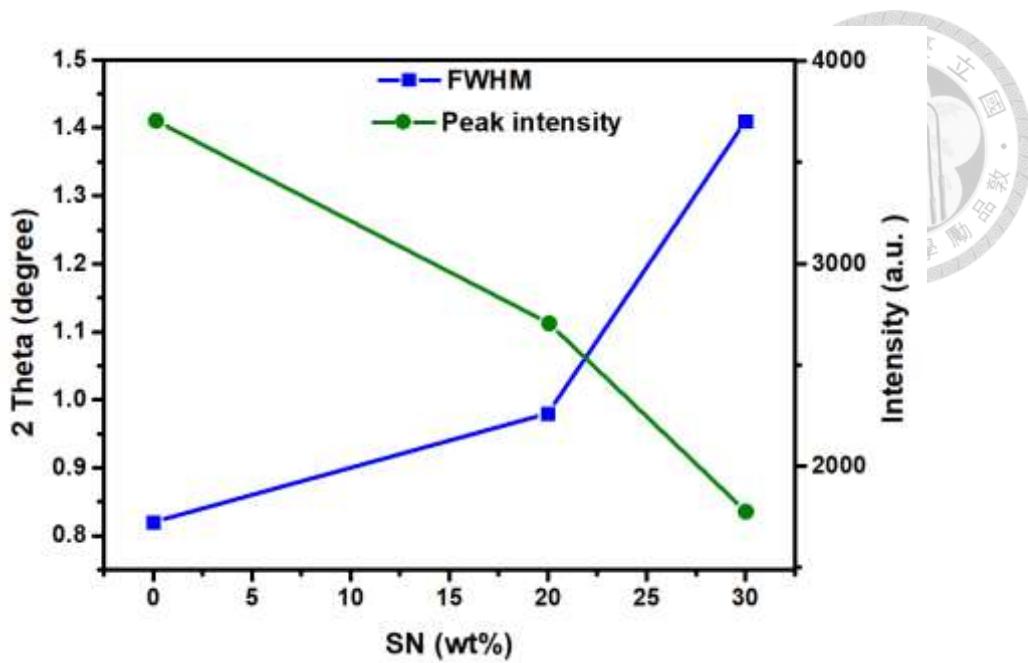


圖 3-5 PEO 繞射峰之強度與半高寬變化趨勢圖。

3.1.2.2 傅立葉轉換紅外光譜分析

傅立葉轉換紅外光譜(FTIR)為觀察材料分子振動與鑑定官能基之分析技術，本研究欲使用 FTIR 觀察未添加、添加 20 wt% 及添加 30 wt% SN 之 PEO-Mg(TF)₂ 聚合物電解質之分子鍵結，並同時鑑定前驅物如純 PEO 粉末、純 SN 及純 Mg(TF)₂ 粉末作為參考，結果如圖 3-6 所示。由 FTIR 鑑定結果可得知所有聚合物電解質皆可於 1030 cm^{-1} 與 1240 cm^{-1} 處生成吸收峰，對比 Mg(TF)₂ 之圖譜推測其應為 Mg(TF)₂ 之特徵峰，而於添加 20 wt% 與 30 wt% SN 之聚合物電解質 FTIR 圖譜可於 2250 cm^{-1} 處觀察吸收峰生成，對比 SN 之圖譜推測應為 SN 之特徵峰，故由此二現象可說明聚合物電解質含 Mg(TF)₂ 與 SN 之成分。於 1100 cm^{-1} 處之吸收峰為 C–O–C 之特徵峰^[122]，原預期觀察此特徵峰發生偏移等現象，以分子鍵結之角度觀察 PEO 結晶度與 SN 添加量間之關係，可惜於此處無顯著之變化，故無法由 FTIR 與分子鍵結探討 PEO 結晶度與 SN 添加量間之關係。

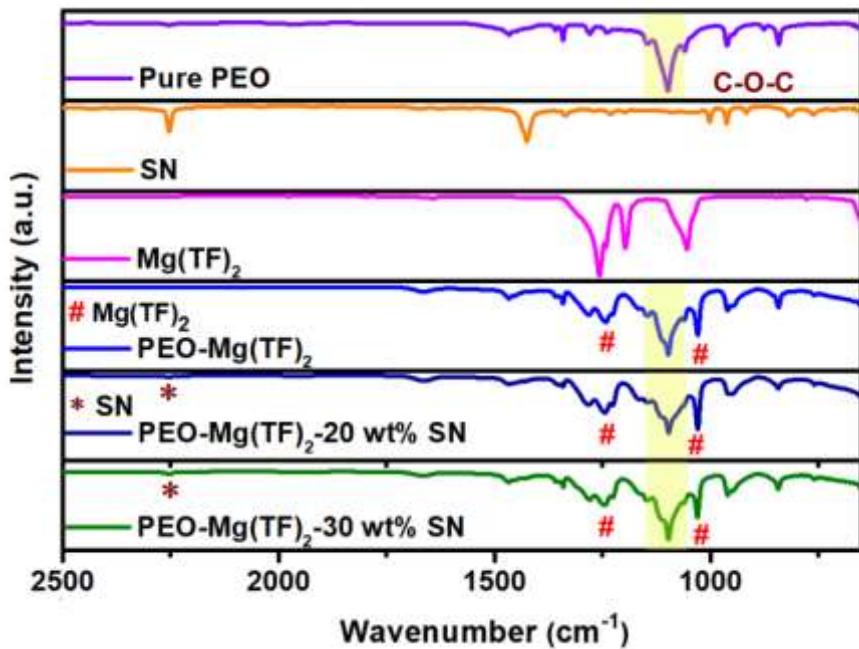


圖 3-6 聚合物電解質之 FTIR 圖譜。

3.1.2.3 差熱分析量測

差熱分析(DTA)為觀察材料經吸熱與放熱現象後發生熱性質變化之量測技術，本研究欲使用 DTA 量測未添加、添加 20 wt% 及添加 30 wt% SN 之 PEO-Mg(TF)₂ 聚合物電解質之熔點(melting point; T_m)，因材料之結晶度愈高，熔點將愈高^[123]，故藉量測聚合物電解質之熔點可用以觀察 PEO 結晶度隨 SN 添加量改變之變化趨勢，結果如圖 3-7 所示。由 DTA 量測結果可得知具高結晶度之 PEO 前驅物 T_m 為 72.4°C，未添加 SN 之 PEO-Mg(TF)₂ 聚合物電解質之 T_m 為 53.1°C，添加 20 wt% SN 後 T_m 降低至 51.8°C，而添加 30 wt% SN 後 T_m 則降低至 49.4°C，可說明隨 SN 添加量上升，聚合物電解質之 T_m 呈下降之趨勢，即結晶度呈下降之趨勢。故結合 XRD 與 DTA 之結果，可印證 SN 具降低 PEO 結晶度之效果。

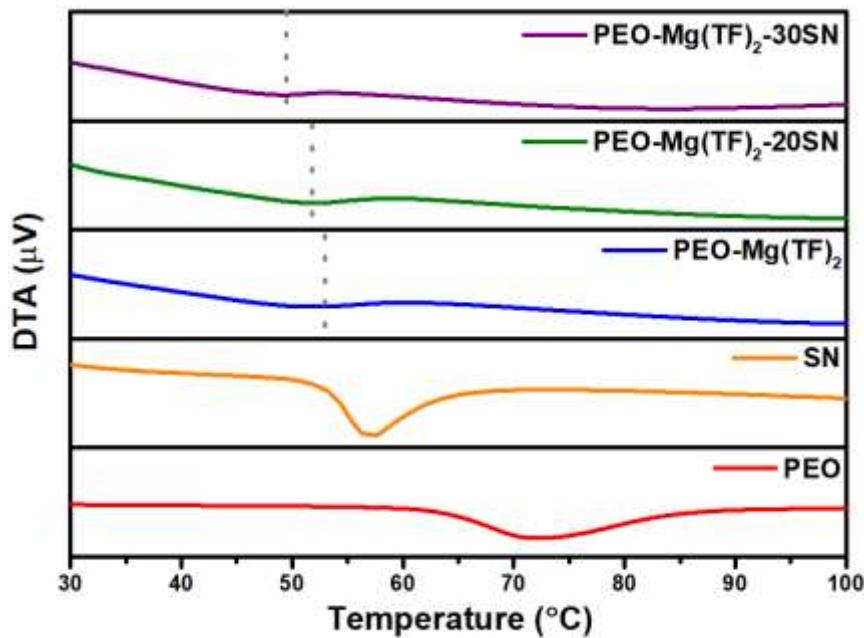


圖 3-7 聚合物電解質之 DTA 結果圖。

3.1.3 热重量分析量測

熱重量分析儀(TGA)可用於觀察材料於高溫下熱分解之狀況，本研究欲使用 TGA 觀察 $\text{PEO-Mg}(\text{TF})_2\text{-30SN}$ 聚合物電解質由室溫加熱至 500°C 之熱分解狀況，並同時觀察前驅物如純 PEO 粉末、純 SN 及純 $\text{Mg}(\text{TF})_2$ 粉末作為參考，結果如圖 3-8 所示。由 TGA 量測結果可得知聚合物電解質總共具三顯著失重階段：第一階段發生於 150°C 至 270°C ，失重由 15% 升至 25%，推測主要為 SN 於此溫度區間下發生顯著之熱分解，SN 前驅物於 210°C 即全數分解，故推測 210°C 至 270°C 之失重由部分 PEO 所貢獻。第二階段發生於 270°C 至 380°C ，失重由 25% 升至 75%，推測主要為 PEO 於此溫度區間發生顯著之熱分解，因 PEO 於聚合物電解質重量佔比最高，故熱分解時失重幅度亦最顯著。第三階段發生於 380°C 後， 380°C 至 440°C 之失重由部分 PEO 所貢獻，而加熱至 440°C 時 $\text{Mg}(\text{TF})_2$ 前驅物發生顯著之熱分解，失重由 80% 升至 95%。故由 TGA 量測結果 $\text{PEO-Mg}(\text{TF})_2\text{-30SN}$ 聚合物電解質於加熱過程中將由 SN、PEO 與 $\text{Mg}(\text{TF})_2$ 依序分解，且因 PEO 重量佔比最高，故於 270°C 至 380°C 之溫度區間時失重幅度最為顯著。

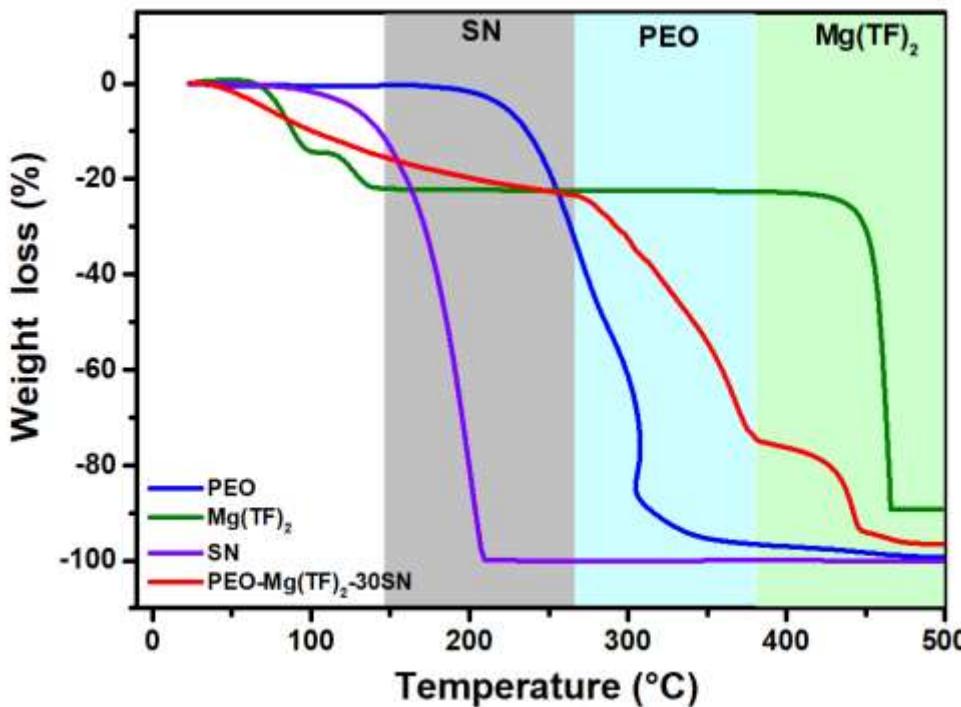


圖 3-8 聚合物電解質之 TGA 結果圖。

3.1.4 電化學勢窗口穩定度量測

線性掃描伏安法(LSV)為觀察物質進行氧化或還原反應狀況之分析技術，本研究欲使用 LSV 測量 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質之電化學勢窗口穩定度，參考自 Maheshwaran 等人^[118]之研究方法，以不鏽鋼(stainless steel; SS)作為工作電極、鎂金屬片作為對電極兼參考電極，將其組裝為不鏽鋼|聚合物電解質|Mg (SS|PE|Mg)形式之電池，並設定起始電位為 0 V、終止電位為 5.5 V，以 0.1 V s^{-1} 之掃描速率由起始電位掃描至終止電位，結果如圖 3-9 所示。由 LSV 量測結果可得知電位升高至 3 V 時，工作電流開始上升，說明電池開始發生氧化反應，將顯著上升之工作電流曲線作延伸，與未變化之工作電流延伸水平線之交點，即為電化學勢窗口，如圖 3-9 所示，可得知 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質之電化學勢窗口可穩定至 4.2 V，說明其電化學穩定性。

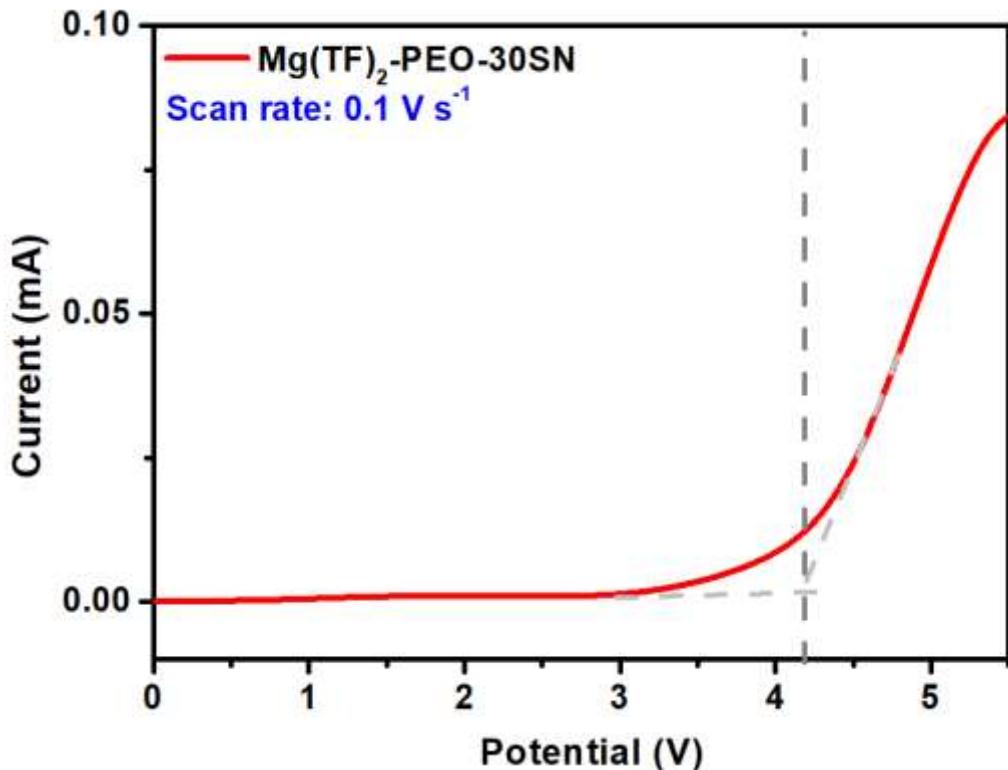


圖 3-9 聚合物電解質之電化學勢窗口穩定度結果圖。

3.1.5 拉伸試驗

拉伸試驗可用於量測材料之機械強度，本研究欲使用拉伸試驗機測量 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質之拉伸強度，將聚合物電解質裁切為長寬皆為 2 cm 之尺寸，厚度經測量為 0.03 cm，置於拉伸試驗機中逐漸施加拉力直至測量停止，此時應力之讀值即為材料所能承受之最大拉伸應力值，結果如圖 3-10 所示。由拉伸試驗機之結果可得知，聚合物電解質所能承受之最大拉伸應力為 0.307 kgf，拉伸強度計算公式如式 3-4 所示：

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (式 3-4)$$

σ 為拉伸強度，單位為 N mm^{-2} 或 Mpa 。F 為拉伸應力，單位為 N。A 為樣品之截面積，單位為 mm^2 。經計算後可得 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質之拉伸強度為 0.5 N mm^{-2} ，根據相關文獻所述，其值符合預期。^[118]



圖 3-10 聚合物電解質之拉伸試驗結果圖。

3.1.6 表面與橫截面顯微形貌分析

掃描式電子顯微鏡(SEM)可用於觀察材料之顯微形貌，本研究欲使用 SEM 觀察 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質之表面與橫截面顯微形貌，結果如圖 3-11 所示。由圖 3-11(a)可得知聚合物電解質表面平坦且質地均勻，無明顯前驅物團聚狀況，可說明前驅物混合且分布均勻。由圖 3-11(b)可得知聚合物電解質之橫截面形貌，無明顯分層情況，亦可說明於聚合物電解質內層前驅物混合且分布均勻，無團聚或其他異質現象發生。

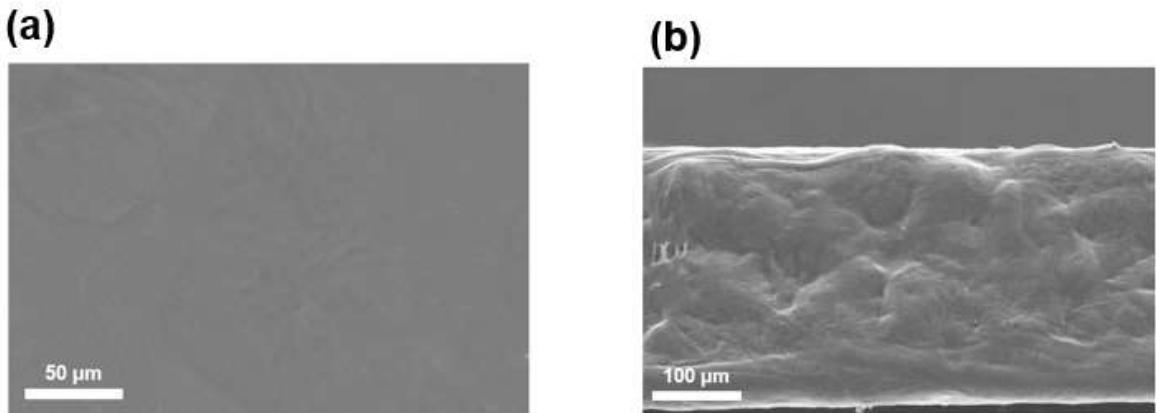


圖 3-11 聚合物電解質之(a)表面與(b)橫截面 SEM 影像。

3.2 準固態鎂氧氣電池之電化學性能表現

本研究將鎂金屬陽極、PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質、Mg(TFSI)₂ 電解液及 Ru/CNT 陰極組裝為鈕扣型準固態 Mg-O₂ 電池，觀察其於純氧環境之最大放電電容量、循環壽命、循環過電位等電化學性能表現。另外，本研究亦將組裝軟包型準固態 Mg-O₂ 電池，藉改變電池結構並增加電極尺寸，以實現高能量密度等優點，並連結發光二極體(light emitting diode; LED)使其發光，以驗證其實際應用性，揭示準固態 Mg-O₂ 電池於商業實用化之可能性。

3.2.1 鈕扣型準固態鎂氧氣電池

本研究將鈕扣型準固態 Mg-O₂ 電池靜置於專屬之玻璃瓶，通入純氧後靜置 8 小時，待電解質與電極間界面反應穩定後，方可進行最大放電測試、循環充放電測試及循環伏安法之量測。

3.2.1.1 最大放電測試

為探討準固態 Mg-O₂ 電池之最大放電電容量表現，本研究將充滿純氧環境之鈕扣型準固態 Mg-O₂ 電池連結充放電量測儀，以電流密度為 100 mA g⁻¹、截

止電壓為 0.5 V 之條件進行恆定電流放電，結果如圖 3-12 所示。由最大放電測試結果可得知，準固態 Mg–O₂ 電池最佳可具約 25000 mAh g⁻¹ 之最大放電電容量，且放電平臺約為 1 V，展現相當優異之放電電容量表現。

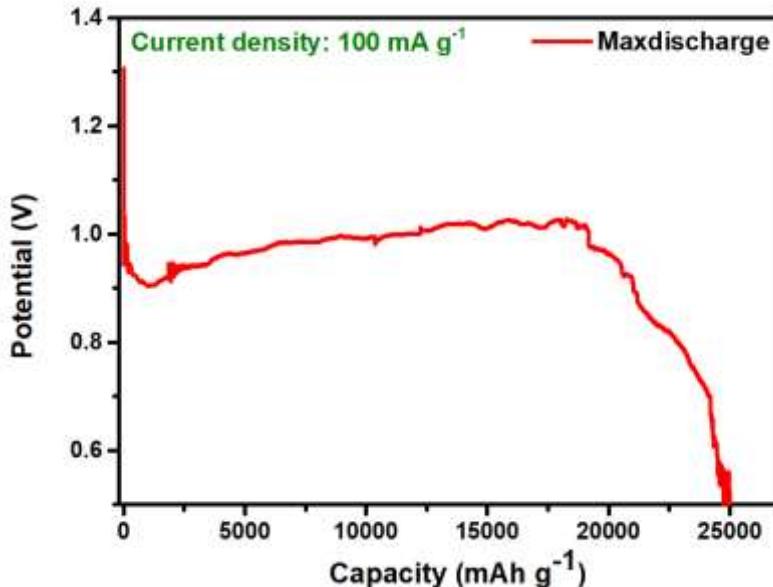


圖 3-12 鈕扣型準固態 Mg–O₂ 電池之最大放電測試結果圖。

3.2.1.2 循環充放電測試

為探討準固態 Mg–O₂ 電池之循環壽命與過電位表現，本研究將充滿純氧環境之鈕扣型準固態 Mg–O₂ 電池連結至充放電量測儀，以 100 mA g⁻¹ 之電流密度、截止電容量為 500 mAh g⁻¹ 之條件於 3.5 V 至 0.5 V 之電位區間進行恆定電流充放電，結果如圖 3-13 所示。由循環充放電測試結果可得知，準固態 Mg–O₂ 電池最佳可具超過 50 圈之充放電循環壽命，超過 50 圈後電池即發生失效，達截止電容量前即停止充放電，此現象源自難以可逆分解之放電產物堆積於陰極表面之活性位點，導致可供氧化還原反應之活性位點逐漸減少，最終促使電池失效。^[3] 另外，過電位為工作狀態與平衡狀態之電極電位差值，為維持電極反應速率所須施加之額外能量，結合充電與放電時之過電位，即為電池整體之過電位。^[124] 若施

加之能量無法大於過電位，則難以進行電化學反應，故愈高之過電位說明能量使用效率愈低。本研究以電容量 300 mAh g^{-1} 為基準，此時充放電曲線間之電位差值即為準固態 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池之過電位，可得知於第 1 圈充放電循環之過電位為 0.99 V ，經 50 圈充放電循環後，過電位增加至 1.24 V ，此現象亦說明難以可逆分解之放電產物堆積於陰極表面之活性位點，因其絕緣性質，導致其須施加更高之電壓以驅使其強行可逆分解，造成過電位之增加。^[7]此外，相較充電過電位，放電過電位之衰退較為明顯，原因推測為隨循環次數之增加，於鎂陽極表面形成部分不可逆之鈍化層，造成鎂離子析出效率降低，進而影響放電過電位表現。^[125,126]

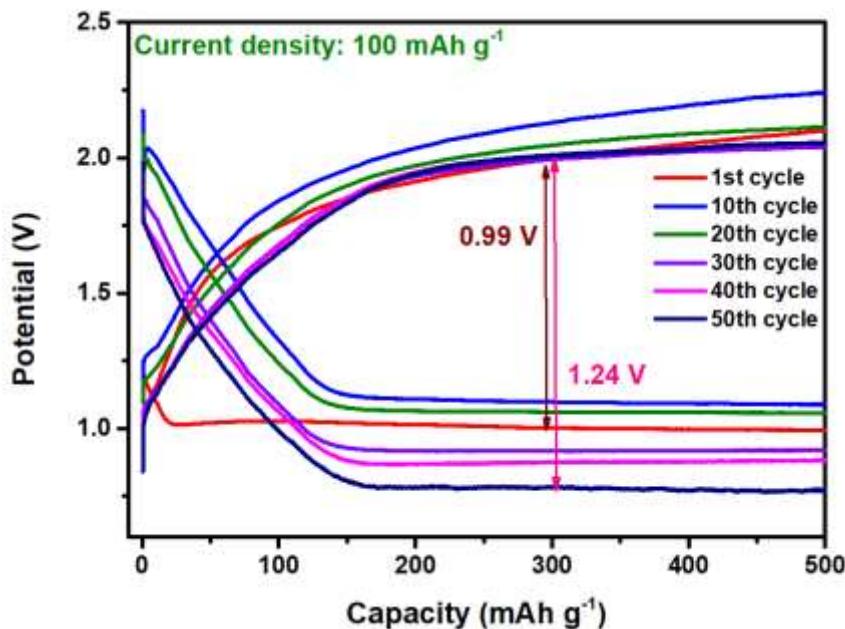


圖 3-13 鈕扣型準固態 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池之循環充放電測試結果圖。

3.2.1.3 循環伏安法量測

循環伏安法(CV)為觀察氧化與還原反應進行之量測技術，本研究欲使用 CV 量測準固態 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池之氧化還原反應電位。將準固態 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池於純氧環境下靜置 8 小時，待電解質與電極間界面反應穩定後，藉 CV 以 1 mV s^{-1} 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 3-14 所示。考慮 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電

池先進行放電，即發生 ORR 反應，故先由高電位掃描至低電位以進行還原反應，可得知掃描至 1.0 V 時還原電流開始升高，並逐漸形成還原峰，說明準固態 Mg–O₂ 電池於 1.0 V 開始發生 ORR 反應，其還原電位為 1.0 V。同理，Mg–O₂ 電池之充電過程為 OER 反應，故此時由低電位掃描至高電位以進行氧化反應，可得知掃描至 2.7 V 時氧化電流開始升高，並逐漸形成氧化峰，說明準固態 Mg–O₂ 電池於 2.7 V 開始發生 OER 反應，其氧化電位為 2.7 V。

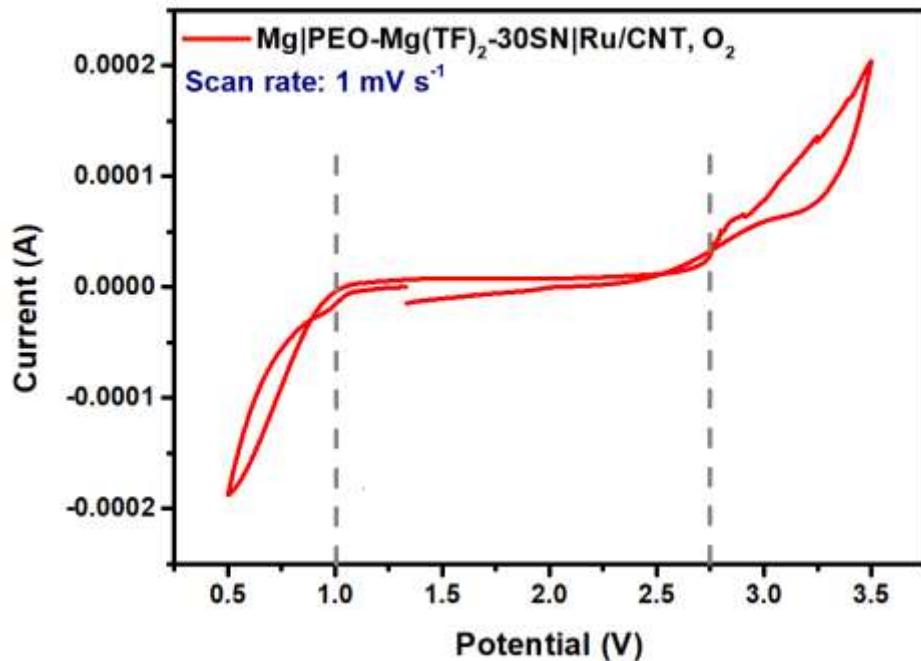


圖 3-14 鈕扣型準固態 Mg–O₂ 電池之循環伏安法測試結果圖。

3.2.2 軟包型準固態鎂氧氣電池

考量金屬氧氣電池之研究目的為直接利用環境空氣內之氧氣進行充放電，加上玻璃瓶等氧氣儲存槽難以符合商業實用需求，本研究將軟包型準固態 Mg–O₂ 電池靜置於專屬之玻璃瓶後不另外通入純氧，而嘗試使用環境空氣進行電性測試，以貼近準固態 Mg–O₂ 電池之理想工作環境，並於此條件下進行最大放電測試與 LED 發光測試。



3.2.2.1 最大放電測試

為探討軟包型準固態 Mg–O₂ 電池之最大放電電容量表現，並研究其電容量與電極面積之關係，本研究將軟包型準固態 Mg–O₂ 電池連結至充放電量測儀，以電流密度值為 100 mA g⁻¹，經計算為 0.018 mA 之電流，與截止電壓為 0.5 V 之條件進行恆定電流放電，並量測其單位面積之最大放電電容量，其結果如圖 3-15 所示。由最大放電測試結果可得知，軟包型準固態 Mg–O₂ 電池具超過 900 小時之放電表現，換算後最佳可具約 4.1 mAh cm⁻² 之最大放電電容量，放電平臺則介於 0.9 V 與 1 V 之間，直至放電電容量達 2.0 mAh cm⁻² 才具較明顯之放電平臺下滑表現，具相當長時間且穩定之最大放電表現。以能量密度之角度而言，假設此電池於 1 V 工作電壓之實際有效放電電容量為 1.0 mAh cm⁻²，且於此放電反應中僅 MgO 之生成，則此電池之能量密度可達約 8800 Wh kg⁻¹，能量密度之計算公式如式 3-5 所示：

$$\text{Energy Density} = \frac{I \cdot V \cdot t}{M} \quad (\text{式 3-5})$$

Energy Density 為能量密度，單位為 Wh kg⁻¹。I 為電流，單位為 A。V 為電壓，單位為 V。t 為時間，單位為 h。M 為質量，單位為 kg。考量目前廣泛應用於各式電子設備之鋰離子電池能量密度僅為約 300 Wh kg⁻¹^[127]，此電池具優異之高能量密度表現。綜合其優異之放電電容量表現與能量密度表現，其充分展現優於鋰離子電池之應用潛力。

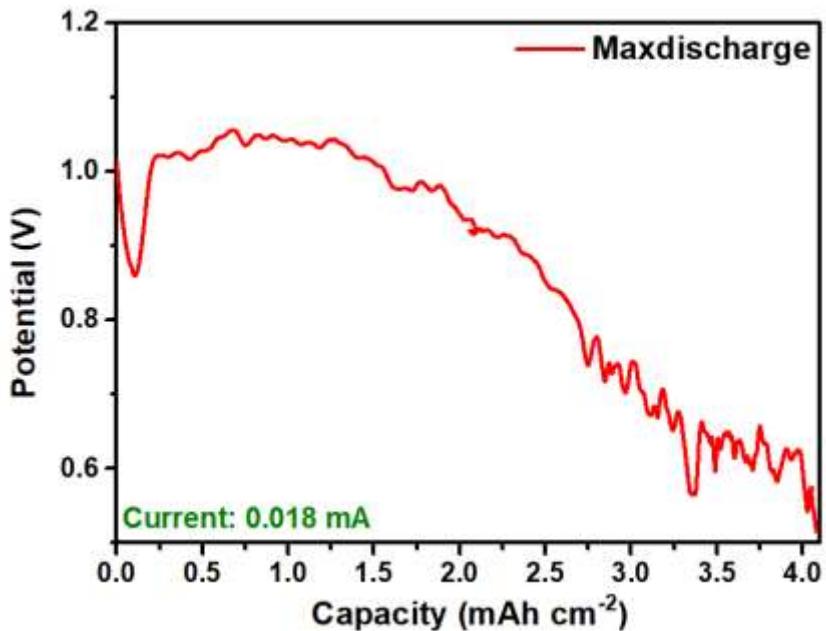


圖 3-15 軟包型準固態 $Mg-O_2$ 電池之最大放電測試結果圖。

3.2.2.2 LED 應用與發光測試

為證實軟包型準固態 $Mg-O_2$ 電池之應用性，本研究將其連接電子元件如 LED 進行測試，說明其提供之電能可驅使電子元件運作，結果如圖 3-16 所示。將兩顆軟包型準固態 $Mg-O_2$ 電池進行串聯以提升電壓至所需值，經串聯後之開路電壓為 2.35 V，結果如圖 3-16(a)所示。隨後便將紅光 LED 連接於串聯後之準固態 $Mg-O_2$ 電池，當電路導通後後，LED 旋即發出紅光，如圖 3-16(b)所示，證明準固態 $Mg-O_2$ 電池確實可驅使電子元件運作，展示其實用性。

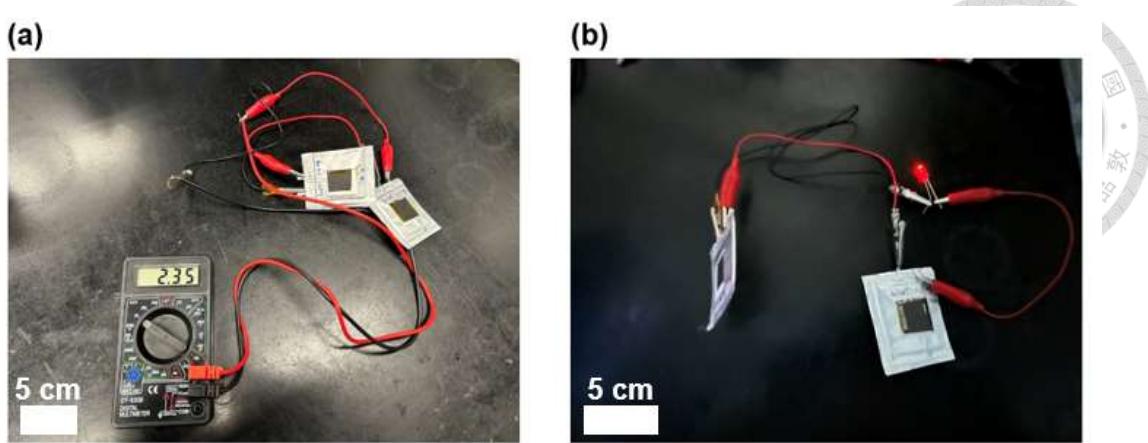


圖 3-16 軟包型準固態 Mg–O₂ 電池之(a)開路電壓量測之影像與(b)LED 測試結果之影像。

3.3 陰極放電產物之鑑定

藉鑑定沉積於陰極表面之放電產物成分，可推論於放電過程 Mg–O₂ 電池系統內所發生之電化學反應途徑，以釐清 Mg–O₂ 電池之充放電反應機制。故本研究設計各式 Mg–O₂ 電池之充放電條件，涵蓋最大放電與長時間循環充放電，另外亦設計首圈充放電循環之放電與充電條件，觀察反應中間體 (reaction intermediate) 存在與否，以探討 Mg–O₂ 電池之充放電機制。將各式充放電條件之 Mg–O₂ 電池陰極藉各式儀器技術進行分析，以鑑定放電產物之成分。

3.3.1 X 光繞射鑑定

本研究欲藉 X 光繞射儀 (XRD) 鑑定陰極放電產物之晶體結構，結果如圖 3-17 與圖 3-18 所示。由 XRD 圖譜可得知對比原始 Ru/CNT 陰極，經各式充放電條件之陰極僅可觀察 2θ 於 18° 與 27° 處具碳紙基板之特徵峰，於 25° 、 44° 與 54° 處具 Ru/CNT 陰極之特徵峰，而無明顯之新特徵峰生成，難以辨識放電產物成分，造成此現象之可能成因推測為放電產物為非晶結構，故無法由 XRD 圖譜鑑定陰極放電產物之成分。

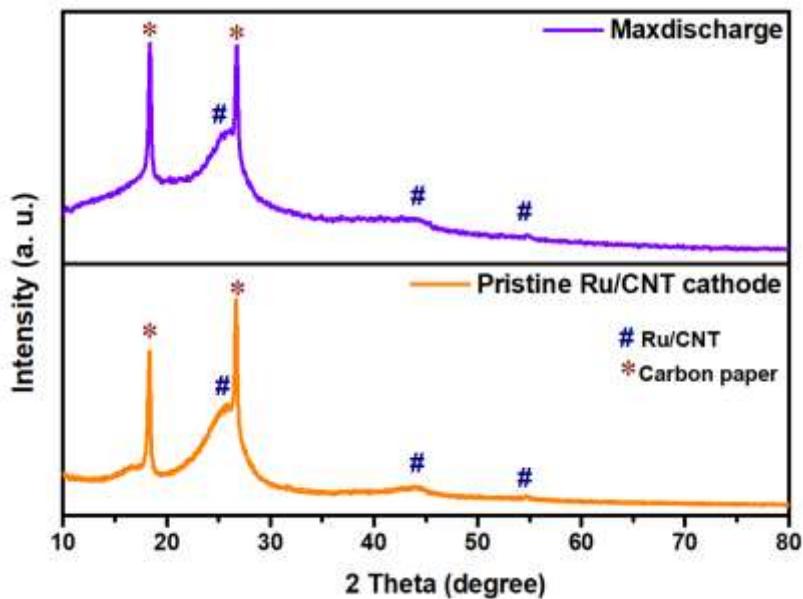


圖 3-17 最大放電之 Mg–O₂ 電池陰極 XRD 圖譜。

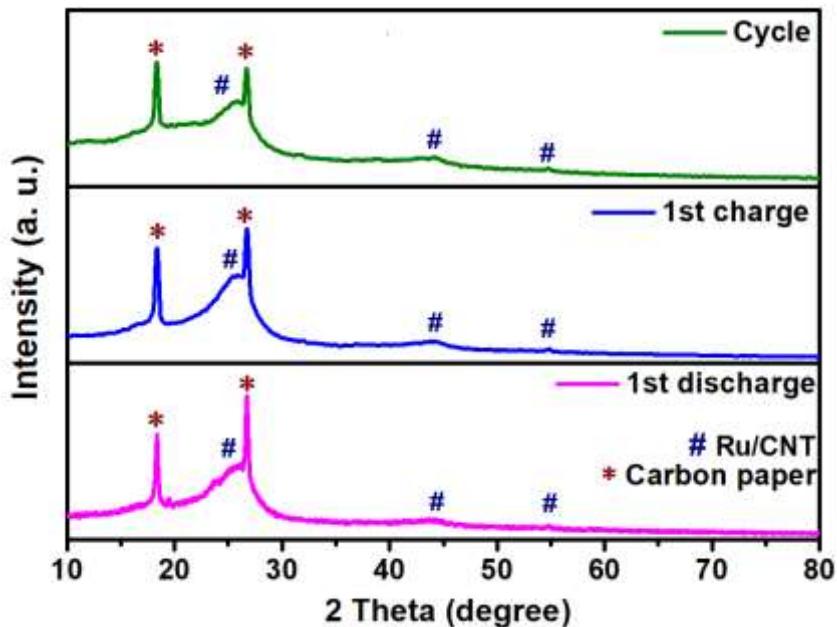


圖 3-18 首圈充放電循環與長時間充放電循環之 Mg–O₂ 電池陰極 XRD 圖譜。

3.3.2 拉曼光譜鑑定

拉曼光譜(Raman spectroscopy)為鑑定分子結構與化學鍵結之光譜分析技術。

本研究欲使用 Raman 鑑定陰極放電產物之分子鍵結，以辨識放電產物之成分，

結果如圖 3-19 與圖 3-20 所示。由 Raman 圖譜可得知於 1335 cm^{-1} 與 1571 cm^{-1} 處之特徵峰分別對應石墨材料之 D 峰(D band)與 G 峰(G band)，D 峰為石墨材料之缺陷峰，表現碳晶格之缺陷與無序，G 峰則為 sp^2 碳原子之基本振動模式。由圖 3-19 可得知，若將最大放電之 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池陰極與原始 Ru/CNT 陰極 Raman 圖譜進行比較，可發現經最大放電後 D 峰與 G 峰強度具顯著下降之趨勢。而由圖 3-20 可得知，若將首圈放電與首圈充電之 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池陰極 Raman 圖譜進行比較，可發現經充電後 G 峰強度具略為上升之趨勢。此二現象可推測為經放電過程後，陰極表面生成放電產物，減弱 D 峰與 G 峰之訊號，經充電過程可逆分解後，G 峰訊號具略微回升之現象。然經鑑定後無法由拉曼光譜結果觀察放電產物之特徵峰，可能成因推測為產物含量過於稀少，抑或測量時儀器之雷射能量過強，造成部分產物遭分解，導致其拉曼特徵峰強度不足而埋藏於背景值中。故由 Raman 圖譜結果僅可推測放電產物於陰極表面生成，而難以辨識其成分。

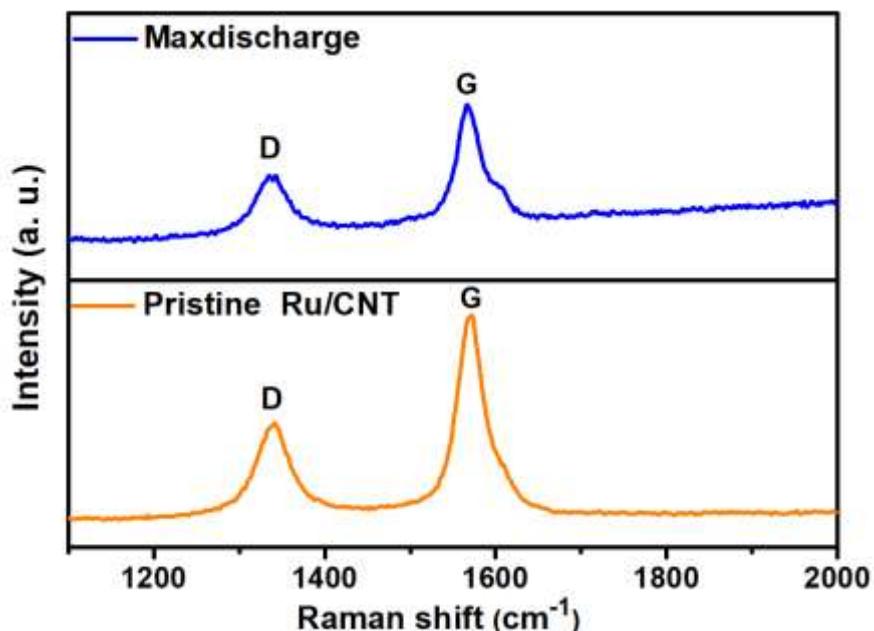


圖 3-19 最大放電之 $\text{Mg}-\text{O}_2$ 電池陰極 Raman 圖譜。

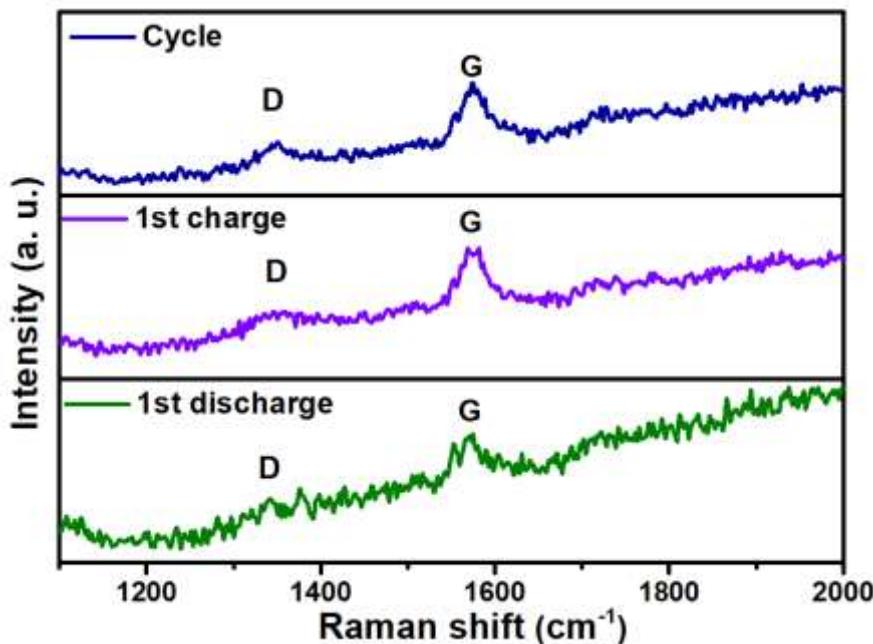


圖 3-20 首圈充放電循環與長時間充放電循環之 Mg–O₂ 電池陰極 Raman 圖譜。

3.3.3 X 光光電子能譜鑑定

X 光光電子能譜(XPS)為可精確分析材料表面化學成分之分析技術，本研究欲使用 XPS 分析經各式充放電之 Mg–O₂ 電池陰極表面，辨識於表面生成之放電產物成分。因理想之放電產物 MgO 與 MgO₂ 皆為氧化物，故本研究著重於 O 1s 光譜之分析，藉 O 原子之束縛能變化鑑定其成分，其結果如圖 3-21 與圖 3-22 所示。由圖 3-21 可得知相較原始 Ru/CNT 陰極呈較雜亂無序之訊號，最大放電之陰極表面具明顯特徵峰，藉擬合分析可判斷其由束縛能為 529 與 530 eV 之特徵峰所組成，據文獻所述，其分別對應 MgO 與 MgO₂。^[128]故可說明經最大放電後，陰極表面生成 MgO 與 MgO₂，為放電後所形成之產物。由圖 3-22 可得知經首圈充放電循環與長時間循環之陰極，藉擬合分析後，發現除 529 與 530 eV 之特徵峰，於 532 與 533 eV 亦生成特徵峰，經推測可能成因並調查文獻後，532 eV 之特徵峰應為 C–O，此源自殘留於表面之 Mg(TFSI)₂ 電解液溶劑 DEGDME。^[129]533 eV 之特徵峰則應為 MgCO₃，推測為部分放電產物因接觸空氣中之 CO₂ 等雜質所導致之結果。^[130]然除此二特徵峰，可於全部陰極皆觀察至 MgO 與 MgO₂ 之特徵

峰，對照 Vardar 等人^[28]所揭示之結果，其說明可於 Mg–O₂ 電池陰極表面同時觀察 MgO 與 MgO₂，認為二者皆為 Mg–O₂ 電池之放電產物。綜合實驗結果與文獻，可說明本研究中 MgO 與 MgO₂ 應為 Mg–O₂ 電池放電過程中所形成之放電產物。

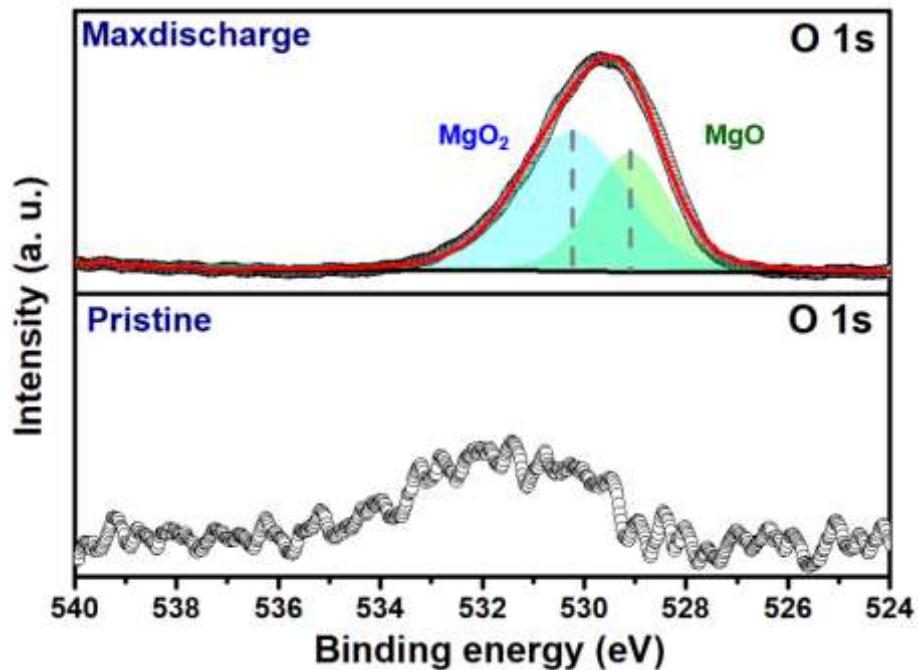


圖 3-21 最大放電之 Mg–O₂ 電池陰極 XPS 光譜。

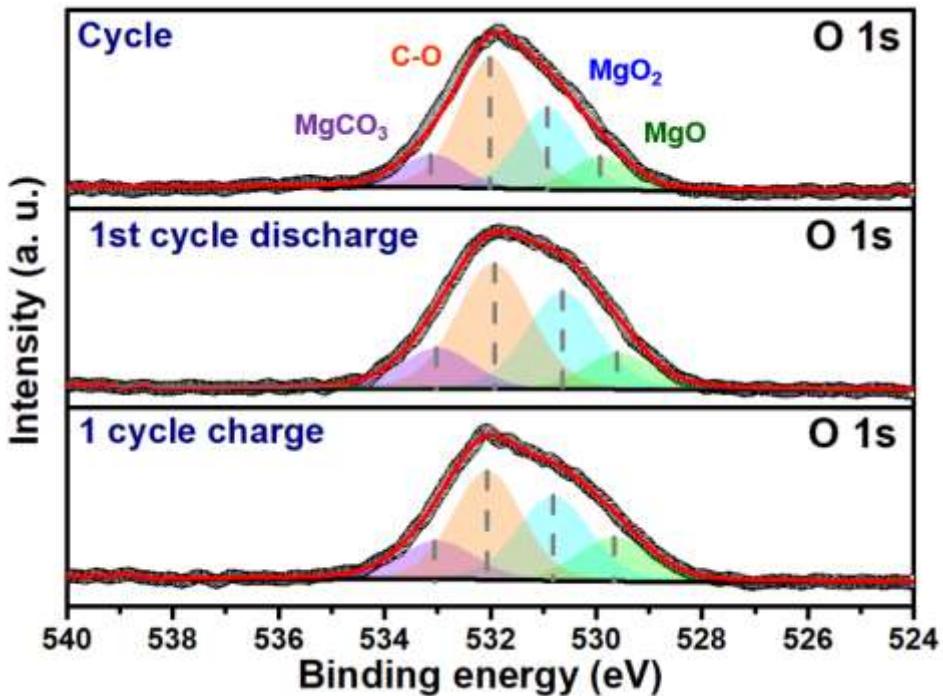


圖 3-22 首圈充放電循環與長時間充放電循環之 Mg–O₂ 電池陰極 XPS 光譜。

3.3.4 X 光吸收光譜鑑定

X 光吸收光譜(XAS)為可鑑定材料氧化價態與配位環境之分析技術，本研究欲使用國家同步輻射中心 TLS 20A1 光束線之 XAS 分析經各式充放電之 Mg–O₂ 電池陰極，藉分析其氧化價態之變化，以辨識放電產物成分。如前所述，考量 MgO 與 MgO₂ 皆為氧化物，故本研究著重於 O K-edge 光譜之分析，藉 O 原子之光電子能變化，以鑑定其成分，並將商用 MgO 粉末壓製成錠作為標準品，以作為成分判斷之依據，其結果如圖 3-23 所示。由 XAS 結果可得知，於 Mg–O₂ 電池陰極中，可觀察於 530、532、535、537 及 540 eV 處具特徵峰之生成。而由 MgO 標準品之鑑定結果，可觀察其於 537 與 540 eV 處具明顯特徵峰，故可說明 MgO 生成於 Mg–O₂ 電池陰極表面。而 530、532 與 535 eV 處之特徵峰則經文獻查詢以進行判斷，因 Mg 元素氧化物之 O K-edge 光譜相關文獻較稀缺，故本研究亦參考其他相近元素氧化物之 O K-edge 光譜作為判斷依據。根據文獻所述，530 與

532 eV 處之特徵峰應分別對應為 $Mg(O_2)_2$ 與 MgO_2 , $Mg(O_2)_2$ 為生成 MgO 與 MgO_2 之中間產物，因其性質不穩定而易轉變為 MgO 與 MgO_2 ，故於諸多研究較難觀察其存在。^[131] 535 eV 處之特徵峰則判斷為 $MgCO_3$ ，如前所述，推測為部分放電產物因接觸空氣中之 CO_2 等雜質所導致之結果。^[131] 另外，原始 Ru/CNT 陰極之圖譜呈前高後低之趨勢，推測為樣品之訊號強度過低產生之影響。因儀器與元件難以避免之誤差，造成光源產生部分微弱之特徵峰，因 XAS 之譜線為樣品訊號強度(I_f)與光源強度(I_0)相除之結果，故於 I_f 過低之情況下，便易受到光源因誤差產生之特徵峰影響，造成 XAS 圖譜失真。故由此結果可得知原始 Ru/CNT 陰極之 O 元素訊號極為微弱。故由 XAS 結果可觀察經各式充放電之 $Mg-O_2$ 電池陰極生成明顯之 MgO 與 MgO_2 特徵峰，結合 Vardar 等人^[28]所揭示之論點與 XPS 分析之結果，可說明 MgO 與 MgO_2 應為 $Mg-O_2$ 電池放電過程中所形成之放電產物。

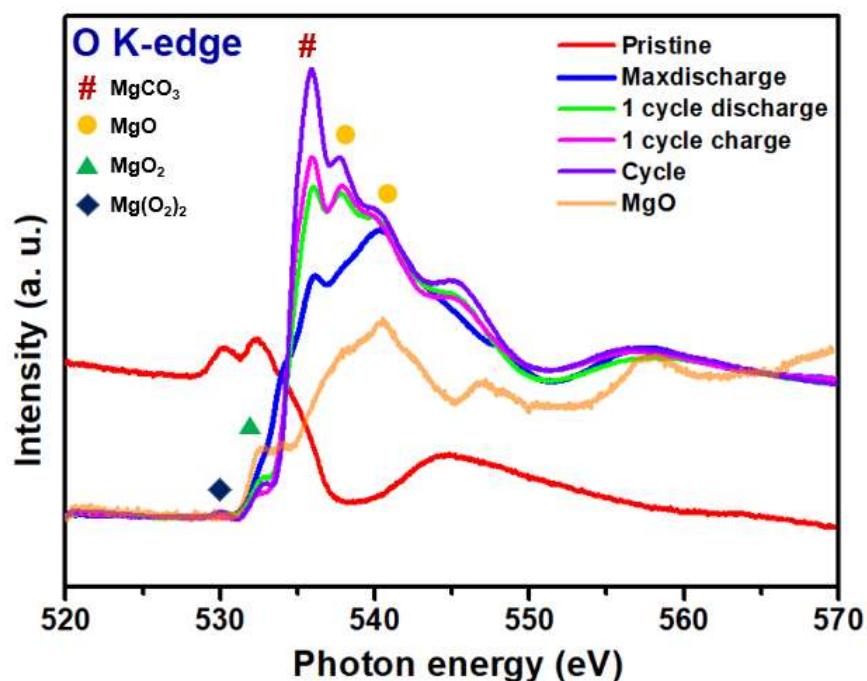


圖 3-23 經各式充放電條件之 $Mg-O_2$ 電池陰極 XAS 光譜。

3.3.5 表面顯微形貌與元素分析

掃描式電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)為觀察材料表面顯微形貌之分析技術。本研究欲藉 SEM 與 TEM 觀察陰極放電產物之形貌，並藉其附加之能量色散 X 光譜(EDS)功能鑑定其元素分布，以辨識其成分，結果如圖 3-24 所示。

由 SEM 結果可得知，於全部陰極皆可觀察白色絲狀物質，推測其應為 Ru/CNT，考量其尺寸接近微米級，較理想之奈米級 Ru/CNT 尺寸稍大，猜測可能之成因為部分 Ru 粒子團聚造成部分 Ru/CNT 尺寸較顯著。然於 SEM 影像難以觀測放電產物之形貌，故使用 EDS 鑑定原始 Ru/CNT 陰極、經首圈放電及最大放電 Mg–O₂ 電池陰極影像中之白色絲狀物質，藉是否可偵測 Mg 元素存在，以推測放電產物之生成與否，結果如表 3-1 所示。由 EDS 鑑定結果可得知於原始 Ru/CNT 陰極無偵測至任何 Mg 元素，而於經首圈放電與最大放電之 Mg–O₂ 電池陰極分別偵測至 2.52 wt% 與 4.77 wt% 之 Mg 元素，可得知放電產物確實於陰極表面生成，並隨放電過程具逐漸增加之趨勢。然因 Ru/CNT 合成時無法避免之 O 雜質摻入，難以單由 Mg 與 O 元素間之比例推測放電產物之成分。

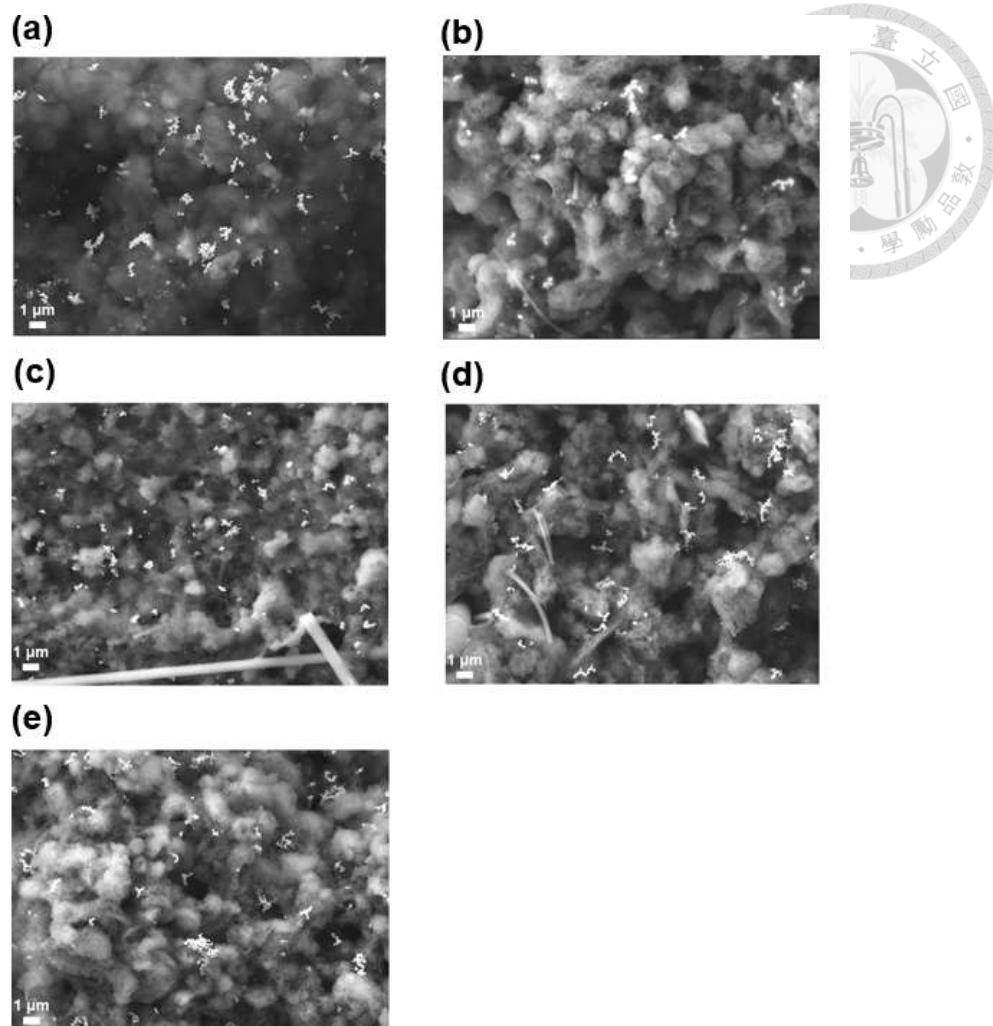


圖 3-24 (a)原始 Ru/CNT 陰極、(b)最大放電、(c)首圈放電、(d)首圈充電及(e)長時間充放電循環之 Mg–O₂ 電池陰極之 SEM 影像。

表 3-1 Mg–O₂ 電池陰極 SEM 影像之元素分析結果。

	原始 Ru/CNT 陰極		經首圈放電之陰極		經最大放電之陰極	
	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%
C K	53.71	86.58	13.19	40.57	14.93	33.85
O K	4.47	5.41	12.76	29.46	27.32	46.52
Mg K	0.00	0.00	2.52	3.83	4.77	5.34
Ru K	41.82	8.01	71.53	26.14	52.99	14.28

為求更精確之形貌分析結果，本研究亦嘗試使用 TEM 觀察陰極放電產物之形貌。因 TEM 之樣品配製要求較高，故本研究僅針對原始 Ru/CNT 陰極與最大放電之 Mg–O₂ 電池陰極進行 TEM 分析，其結果如圖 3-26 與圖 3-26 所示。由圖 3-26 可得知，原始 Ru/CNT 之顯微影像為附著顆粒之管狀物質，藉 EDS 元素分布(mapping)影像可得知管狀物質為 CNT，而附著之黑色顆粒為 Ru 金屬顆粒。由圖 3-26 可得知，經最大放電後，一層明顯之物質籠罩於 Ru/CNT 表面，推測其為放電產物，故使用 EDS 元素分布以辨識其元素，可得知其由 Mg 元素與 O 元素所構成，故使用 EDS 量測其元素比例，結果如表 3-2 所示。由 EDS 結果可得知原始 Ru/CNT 陰極無偵測至任何 Mg 元素，而最大放電之 Mg–O₂ 電池陰極偵測至 3.10 at% 之 Mg 元素與 7.77 at% 之 O 元素，Mg 與 O 元素比例接近 1 比 2，推測其應為 MgO₂，然如前所述，因合成難以避免之 O 元素雜質，故僅可說明其較可能為 MgO₂，無法排除其為 MgO 之可能性。

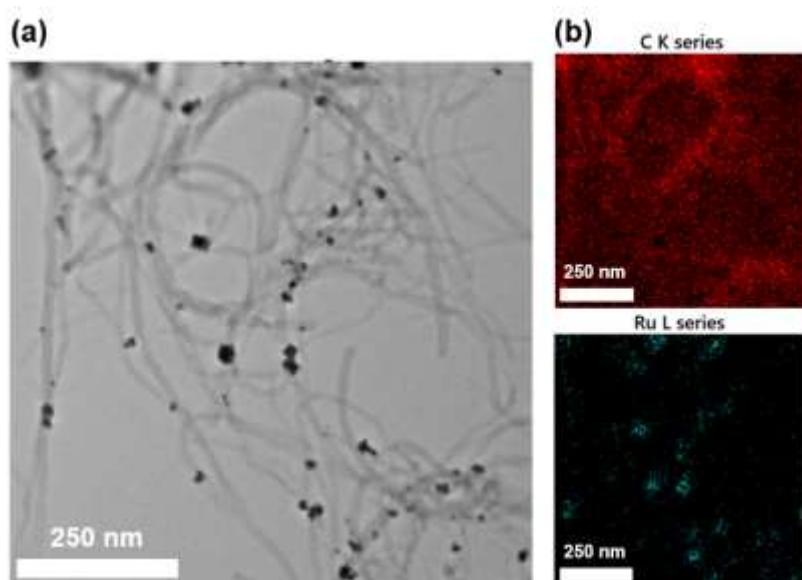


圖 3-25 原始 Ru/CNT 陰極之(a)TEM 影像與(b)EDS 元素分布圖。

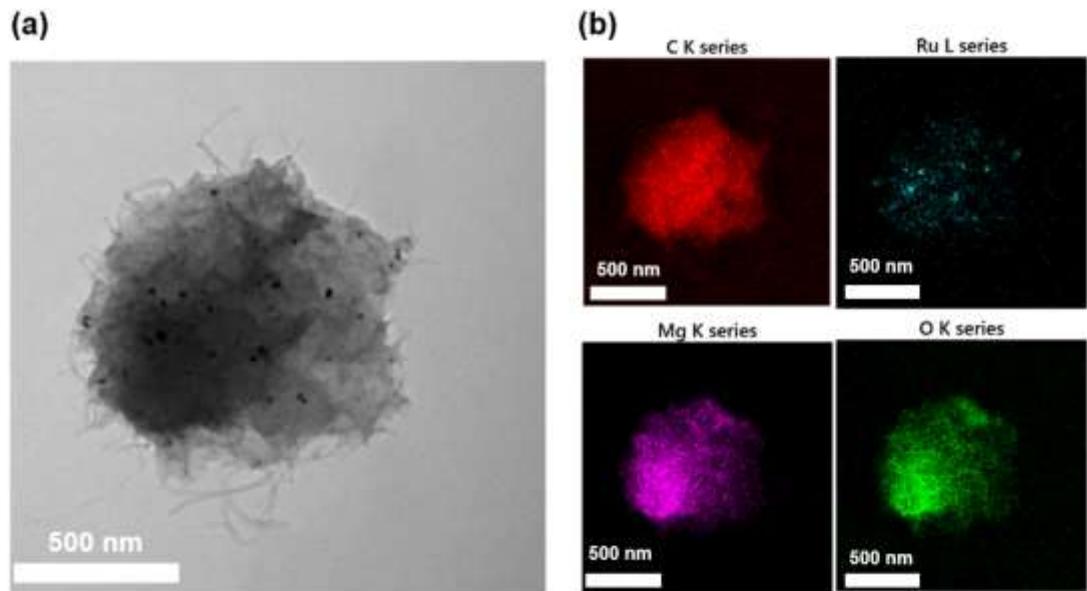


圖 3-26 最大放電之 Mg–O₂ 電池陰極(a)TEM 影像與(b)EDS 元素分布圖。

表 3-2 Mg–O₂ 電池陰極 TEM 影像之元素分析結果。

	原始 Ru/CNT 陰極	經最大放電之陰極
	Atomic%	Atomic%
C K	97.44	89.11
O K	2.16	7.77
Mg K	0.00	3.10
Ru L	0.40	0.02

3.4 陽極界面穩定性鑑定

根據過往文獻，聚合物電解質具陽極保護之效果，可避免溶於電解質中之水氣或氧氣等雜質與陽極金屬進行反應，造成陽極使用率降低。^[57,132,133]本研究欲探討 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質對鎂陽極之界面穩定性，藉 XRD 鑑定副產物之生成與否，並藉 SEM 分析鎂陽極之顯微形貌，觀察鎂陽極金屬表面之缺陷發生狀況。



3.4.1 陽極界面副產物之鑑定

理想條件下，鎂陽極於 $Mg-O_2$ 電池之放電過程僅發生解離，成分應與原始鎂陽極一致，不生成副產物。故本研究欲藉 XRD 鑑定添加聚合物電解質之準固態 $Mg-O_2$ 電池經最大放電後之陽極成分，並與原始鎂陽極作比較，另外亦鑑定未添加聚合物電解質之液態 $Mg-O_2$ 電池經最大放電後之陽極成分作為參考，以觀察聚合物電解質是否於放電過程將與鎂陽極發生額外之副反應，以影響鎂陽極使用率，如圖 3-27 所示。由鎂金屬之標準檔可得知，鎂金屬之特徵峰主要位於 2θ 為 32° 、 34° 、 37° 、 48° 、 63° 及 72° 處。由二種 $Mg-O_2$ 電池陽極繞射圖譜皆可觀察至此些特徵峰，且皆無觀察任何新特徵峰之生成，故可得知無結晶性副產物之形成。

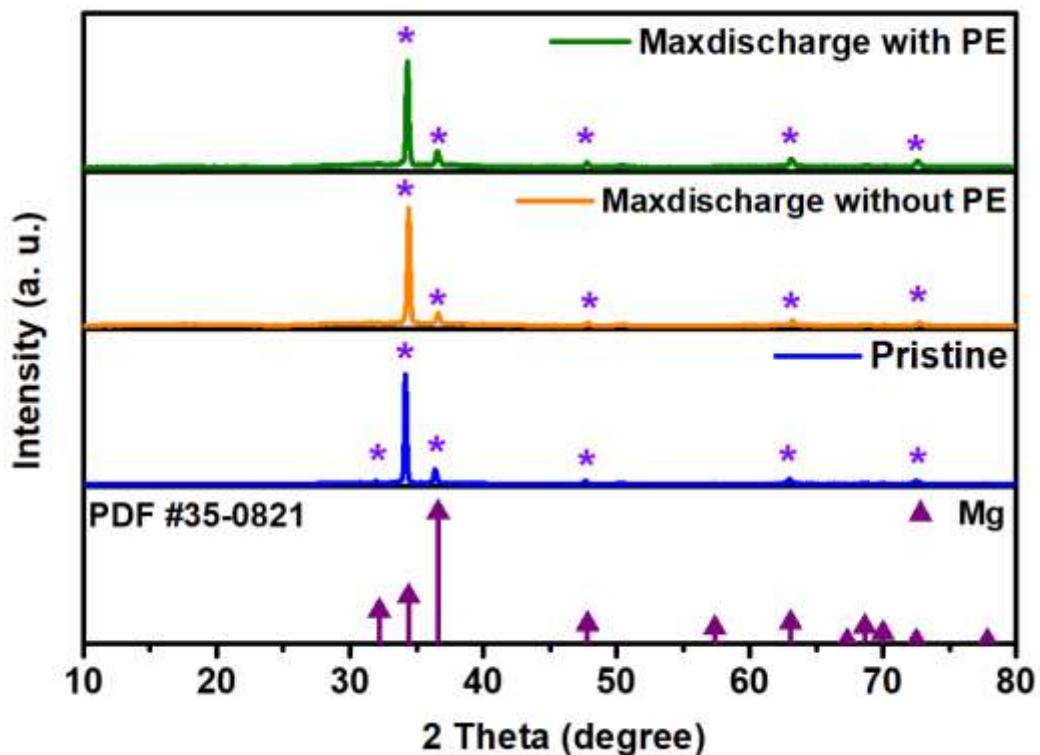


圖 3-27 最大放電之 $Mg-O_2$ 電池陽極之 XRD 圖譜。



3.4.2 陽極表面顯微形貌分析

根據文獻所述，鎂陽極表面所發生之缺陷多以裂縫(crack)或凹洞(pit)等形式表現。^[134,135]故本研究欲藉 SEM 分析添加與未添加聚合物電解質之 Mg–O₂ 電池陽極表面形貌，觀察裂縫等缺陷現象是否因聚合物電解質而獲得改善，另外亦分析經各式充放電條件之 Mg–O₂ 電池陽極表面形貌，以觀察經充放電過程後鎂陽極所發生之反應與變化，結果如圖 3-28 所示。由圖 3-28(a)可得知，未添加聚合物電解質之液態 Mg–O₂ 電池陽極表面斑駁，佈滿諸多裂縫等缺陷。與此相對，添加聚合物電解質之準固態 Mg–O₂ 電池陽極表面平坦，如圖 3-28(b)所示，雖仍具部分微小裂縫或刮痕等缺陷，然其程度較輕微。故推論聚合物電解質具陽極保護之效果，可降低表面缺陷之發生。

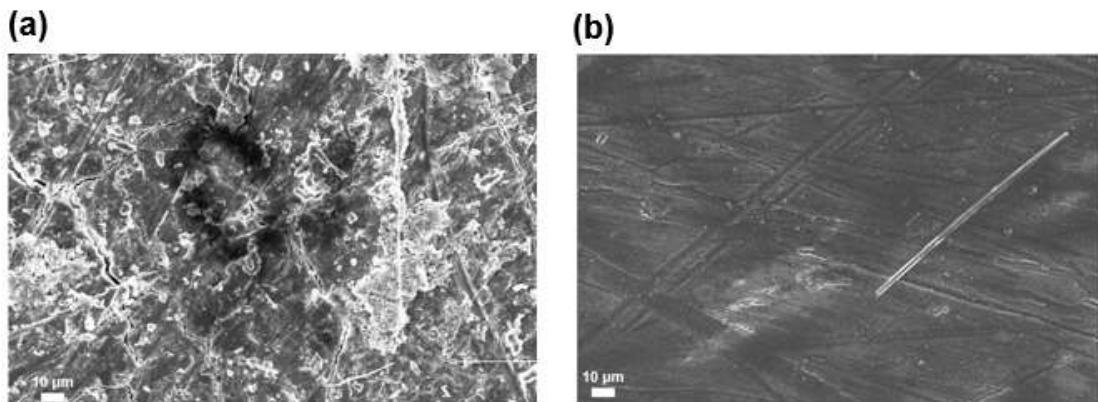


圖 3-28 (a)液態與(b)準固態 Mg–O₂ 電池陽極表面之 SEM 影像。

另外，由圖 3-29 可得知經各式充放電條件之 Mg–O₂ 電池陽極表面形貌，經首圈放電之陽極表面大致呈平坦，然仍具部分裂縫等缺陷。經首圈充電之陽極則可觀察至於充電過程鎂離子還原為鎂金屬時，其沉積於原先陽極表面之現象。因其沉積速率不一，導致其沉積後之鎂金屬呈不規則分布，表面起伏幅度亦較顯著，與原先之陽極表面具明顯之落差，推測為陽極表面形成部分鈍化層，因鈍化層之絕緣體性質，故於鈍化層生成處之電化學反應較為緩慢，影響整體陽極表面鎂金

屬沉積速率。^[125,126]經長時間充放電循環後，陽極表面因無數次之解離與沉積，故整體形貌呈現斑駁，裂縫等缺陷亦較為明顯。故藉觀察 Mg–O₂ 電池陽極之表面形貌，可推論陽極表面所發生之電化學現象，得知聚合物電解質可降低表面缺陷之發生，然部份鈍化層之形成仍難以避免，此鈍化層之成分鑑定與發生原因，則須仰賴後續之分析研究。

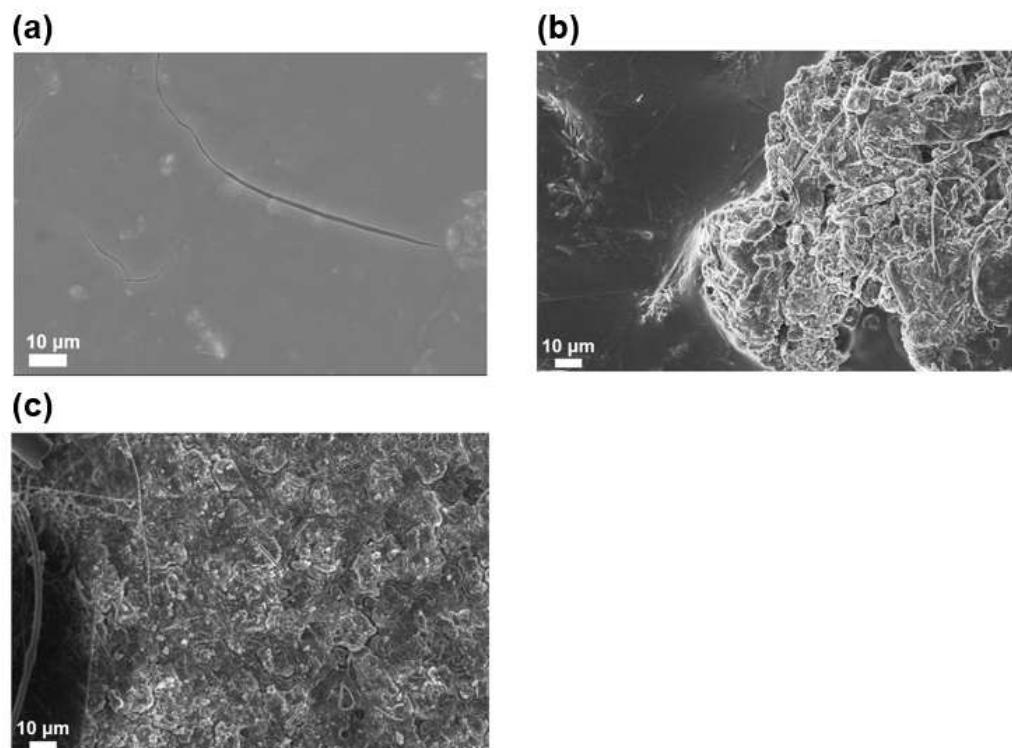


圖 3-29 (a)首圈放電、(b)首圈充電及(c)長時間充放電循環之 Mg–O₂ 電池陽極表面之 SEM 影像。

第四章 結論



本研究首先以 PEO 為聚合物主體合成聚合物型固態電解質，並揭示 SN 添加劑之優選含量為 30 wt%，所合成之 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質最佳具 $3.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 之室溫離子電導率，並藉 XRD 與 TGA 分析結果可印證隨 SN 添加量增加，PEO 結晶度具下降趨勢，為離子電導率上升之主因。

隨後，本研究將 PEO-Mg(TF)₂-30SN 聚合物電解質延伸組裝為準固態 Mg-O₂ 電池，鈕扣型準固態 Mg-O₂ 電池於純氧環境中可具 25000 mAh g^{-1} 之最大放電電容量、50 圈穩定充放電循環壽命及 0.99 V 電池過電位等優異之電性表現。另外本研究亦組裝軟包型準固態 Mg-O₂ 電池，其於環境空氣中可具 4.1 mAh cm^{-2} 之最大放電電容量，並可點亮紅光 LED，展示其於大氣環境下之應用性。

本研究亦使用各式儀器技術分析陰極放電產物，以鑑定其成分並觀察其形貌。藉 XPS 與 XAS 可明顯觀察 MgO 與 MgO₂ 之特徵峰，為 Mg-O₂ 電池於放電過程主要之放電產物。藉 SEM 與 TEM 可觀察經各式充放電條件之陰極表面顯微形貌。藉 EDS 元素分析偵測至 Mg 元素與 O 元素為 1 比 2，故推測其應為 MgO₂。

此外，本研究使用 XRD 與 SEM 分析 Mg-O₂ 電池之陽極表面，以觀察其界面穩定性。由 XRD 結果可得知經最大放電之 Mg-O₂ 電池陽極僅具鎂金屬之特徵峰，可說明無結晶性副產物生成。由 SEM 結果則可得知聚合物電解質可降低裂縫等缺陷之發生，並觀察經各式充放電條件 Mg-O₂ 電池陽極所發生之電化學現象。

對此研究未來研究方向，在此提出幾點建議，供後續研究者參考：

- (一) 鑑定陽極鈍化層之成分，推測其發生原因，並尋求方式以抑制鈍化層之形成，以提升鎂陽極使用率與穩定放電過電位。
- (二) 軟包型 Mg-O₂ 電池已展現相當優異之放電性能與應用性，然其工作電壓穩定性仍具提升之空間。期許改善此問題以增進商業實用性。

參考文獻



- [1]Yaqoob, L.; Noor, T.; Iqbal, N. An Overview of Metal–Air Batteries, Current Progress, and Future Perspectives. *J. Energy Storage* **2022**, *56*, 106075–106114.
- [2]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.
- [3]Wang, Y. J.; Fang, B.; Zhang, D.; Li, A.; Wilkinson, D. P.; Ignaszak, A.; Zhang, L.; Zhang, J. A Review of Carbon-Composited Materials as Air-Electrode Bifunctional Electrocatalysts for Metal–Air Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **2018**, *1*, 1–34.
- [4]Olabi, A. G.; Sayed, E. T.; Wilberforce, T.; Jamal, A.; Alami, A. H.; Elsaid, K.; Rahman, S. M. A.; Shah, S. K.; Abdelkareem, M. A. Metal–Air Batteries—a Review. *Energies* **2021**, *14*, 7373–7418.
- [5]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.
- [6]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**, *12*, 21534–21559.
- [7]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. *Energy Mater.* **2022**, *2*, 200024–200052.
- [8]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.

- [9] Abraham, K.; Jiang, Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1–6.
- [10] Ogasawara, T.; Débart, A.; Holzapfel, M.; Novák, P.; Bruce, P. G. Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1390–1393.
- [11] Black, R.; Oh, S. H.; Lee, J. H.; Yim, T.; Adams, B.; Nazar, L. F. Screening for Superoxide Reactivity in Li–O₂ Batteries: Effect on Li₂O₂/LiOH Crystallization. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2902–2905.
- [12] Rai, V.; Lee, K. P.; Safanama, D.; Adams, S.; Blackwood, D. J. Oxygen Reduction and Evolution Reaction (ORR and OER) Bifunctional Electrocatalyst Operating in a Wide pH Range for Cathodic Application in Li–Air Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 9417–9427.
- [13] Yadegari, H.; Sun, Q.; Sun, X. Sodium–Oxygen Batteries: A Comparative Review from Chemical and Electrochemical Fundamentals to Future Perspective. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7065–7093.
- [14] Lin, X.; Sun, Q.; Doyle Davis, K.; Li, R.; Sun, X. The Application of Carbon Materials in Nonaqueous Na–O₂ Batteries. *Carbon Energy* **2019**, *1*, 141–164.
- [15] Peled, E.; Golodnitsky, D.; Mazor, H.; Goor, M.; Avshalomov, S. Parameter Analysis of a Practical Lithium–and Sodium–Air Electric Vehicle Battery. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6835–6840.
- [16] Bender, C. L.; Schröder, D.; Pinedo, R.; Adelhelm, P.; Janek, J. One-or Two-Electron Transfer? The Ambiguous Nature of the Discharge Products in Sodium–Oxygen Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4640–4649.
- [17] Zhao, S.; Qin, B.; Chan, K. Y.; Li, C. Y. V.; Li, F. Recent Development of Aprotic Na–O₂ Batteries. *Batter. Supercaps* **2019**, *2*, 725–742.
- [18] Sun, B.; Pompe, C.; Dongmo, S.; Zhang, J.; Kretschmer, K.; Schröder, D.; Janek,

J.; Wang, G. Challenges for Developing Rechargeable Room-Temperature Sodium–Oxygen Batteries. *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *3*, 1800110–1800127.

[19]Lin, X.; Sun, Q.; Yadegari, H.; Yang, X.; Zhao, Y.; Wang, C.; Liang, J.; Koo, A.; Li, R.; Sun, X. On the Cycling Performance of Na–O₂ Cells: Revealing the Impact of the Superoxide Crossover toward the Metallic Na Electrode. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801904–1801915.

[20]Lutz, L.; Alves, D.; Tang, M.; Salager, E.; Deschamps, M.; Grimaud, A.; Johnson, L.; Bruce, P. G.; Tarascon, J.-M. Role of Electrolyte Anions in the Na–O₂ Battery: Implications for NaO₂ Solvation and the Stability of the Sodium Solid Electrolyte Interphase in Glyme Ethers. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6066–6075.

[21]Dugas, R.; Ponrouch, A.; Gachot, G.; David, R.; Palacín, M. R.; Tarascon, J.-M. Na Reactivity toward Carbonate-Based Electrolytes: The Effect of FEC as Additive. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A2333–A2340.

[22]Zhao, C.; Lu, Y.; Yue, J.; Pan, D.; Qi, Y.; Hu, Y. S.; Chen, L. Advanced Na Metal Anodes. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 1584–1596.

[23]Yang, H.; Sun, J.; Wang, H.; Liang, J.; Li, H. A Titanium Dioxide Nanoparticle Sandwiched Separator for Na–O₂ Batteries with Suppressed Dendrites and Extended Cycle Life. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4057–4060.

[24]Choudhury, S.; Wei, S.; Ozhabes, Y.; Gunceler, D.; Zachman, M.; Tu, Z.; Jung, H. S.; Nath, P.; Agrawal, A.; Kourkoutis, L.; Arias, T.; Archer, L. A. Designing Solid-Liquid Interphases for Sodium Batteries. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 898–907.

[25]Li, C. S.; Sun, Y.; Gebert, F.; Chou, S. L. Current Progress on Rechargeable Magnesium–Air Battery. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700869–1700879.

[26]Zhang, T.; Tao, Z.; Chen, J. Magnesium–Air Batteries: From Principle to Application. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 196–206.

- [27]Yang, W.; Yang, S.; Sun, G.; Xin, Q. Development and Application of Magnesium Fuel Cell. *J. Power Sources* **2005**, *29*, 182–186.
- [28]Vardar, G.; Nelson, E. G.; Smith, J. G.; Naruse, J.; Hiramatsu, H.; Bartlett, B. M.; Sleightholme, A. E.; Siegel, D. J.; Monroe, C. W. Identifying the Discharge Product and Reaction Pathway for a Secondary Mg–O₂ Battery. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7564–7568.
- [29]Shiga, T.; Hase, Y.; Kato, Y.; Inoue, M.; Takechi, K. A Rechargeable Non-Aqueous Mg–O₂ Battery. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9152–9154.
- [30]Smith, J. G.; Naruse, J.; Hiramatsu, H.; Siegel, D. J. Theoretical Limiting Potentials in Mg–O₂ Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1390–1401.
- [31]Abanades, J. C.; Rubin, E. S.; Mazzotti, M.; Herzog, H. J. On the Climate Change Mitigation Potential of CO₂ Conversion to Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2491–2499.
- [32]Fetrow, C. J.; Carugati, C.; Zhou, X. D.; Wei, S. Electrochemistry of Metal–CO₂ Batteries: Opportunities and Challenges. *Energy Storage Mater.* **2022**, *45*, 911–933.
- [33]Xu, S.; Das, S. K.; Archer, L. A. The Li–CO₂ Battery: A Novel Method for CO₂ Capture and Utilization. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 6656–6660.
- [34]Liu, Y.; Wang, R.; Lyu, Y.; Li, H.; Chen, L. Rechargeable Li–CO₂/O₂ (2:1) Battery and Li–CO₂ Battery. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 677–681.
- [35]Yang, S.; He, P.; Zhou, H. Exploring the Electrochemical Reaction Mechanism of Carbonate Oxidation in Li–Air/CO₂ Battery through Tracing Missing Oxygen. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1650–1654.
- [36]Hou, Y.; Wang, J.; Liu, L.; Liu, Y.; Chou, S.; Shi, D.; Liu, H.; Wu, Y.; Zhang, W.; Chen, J. Mo₂C/CNT: An Efficient Catalyst for Rechargeable Li–CO₂ Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1700564–1700571.
- [37]Qiao, Y.; Yi, J.; Wu, S.; Liu, Y.; Yang, S.; He, P.; Zhou, H. Li–CO₂ Electrochemistry:

A New Strategy for CO₂ Fixation and Energy Storage. *Joule* **2017**, *1*, 359–370.

[38]Zhang, S.; Sun, L.; Fan, Q.; Zhang, F.; Wang, Z.; Zou, J.; Zhao, S.; Mao, J.; Guo, Z. Challenges and Prospects of Lithium–CO₂ Batteries. *Nano Res. Energy* **2022**, *1*, e9120001–e9120017.

[39]Liu, B.; Sun, Y.; Liu, L.; Chen, J.; Yang, B.; Xu, S.; Yan, X. Recent Advances in Understanding Li–CO₂ Electrochemistry. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 887–922.

[40]Das, S. K.; Xu, S.; Archer, L. A. Carbon Dioxide Assist for Non-Aqueous Sodium–Oxygen Batteries. *Electrochem. Commun.* **2013**, *27*, 59–62.

[41]Hu, X.; Sun, J.; Li, Z.; Zhao, Q.; Chen, C.; Chen, J. Rechargeable Room-Temperature Na–CO₂ Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6482–6486.

[42]Kim, J.; Seong, A.; Yang, Y.; Joo, S.; Kim, C.; Jeon, D. H.; Dai, L.; Kim, G. Indirect Surpassing CO₂ Utilization in Membrane-Free CO₂ Battery. *Nano Energy* **2021**, *82*, 105741–105751.

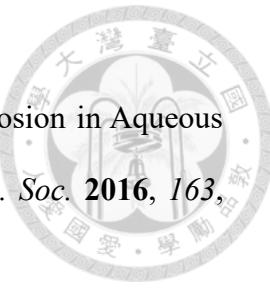
[43]Jayan, R.; Islam, M. M. Advancing Next-Generation Nonaqueous Mg–CO₂ Batteries: Insights into Reaction Mechanisms and Catalyst Design. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 15915–15923.

[44]Liu, W.; Wang, N.; Wu, Y.; Zhang, Q.; Chen, X.; Li, Y.; Xu, R. High-Rate Nonaqueous Mg–CO₂ Batteries Enabled by Mo₂C-Nanodot-Embedded Carbon Nanofibers. *Small* **2024**, *20*, 2306576–2306586.

[45]Hoey, G.; Cohen, M. Corrosion of Anodically and Cathodically Polarized Magnesium in Aqueous Media. *J. Electrochem. Soc.* **1958**, *105*, 245–251.

[46]Song, G.; Atrens, A. Understanding Magnesium Corrosion—a Framework for Improved Alloy Performance. *Adv. Eng. Mater.* **2003**, *5*, 837–858.

[47]Li, W.; Li, C.; Zhou, C.; Ma, H.; Chen, J. Metallic Magnesium Nano/Mesoscale Structures: Their Shape-Controlled Preparation and Mg–Air Battery Applications.



- [48]Richey, F. W.; McCloskey, B. D.; Luntz, A. C. Mg Anode Corrosion in Aqueous Electrolytes and Implications for Mg–Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A958–A964.
- [49]Ng, K. L.; Shu, K.; Azimi, G. A Rechargeable Mg–O₂ Battery. *iScience* **2022**, *25*, 104711–104724.
- [50]Dong, Q.; Yao, X.; Luo, J.; Zhang, X.; Hwang, H.; Wang, D. Enabling Rechargeable Non-Aqueous Mg–O₂ Battery Operations with Dual Redox Mediators. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13753–13756.
- [51]Sharon, D.; Hirshberg, D.; Afri, M.; Garsuch, A.; Frimer, A. A.; Aurbach, D. Lithium Oxygen Electrochemistry in Non-Aqueous Solutions. *Isr. J. Chem.* **2015**, *55*, 508–520.
- [52]Yi, J.; Liu, X.; Guo, S.; Zhu, K.; Xue, H.; Zhou, H. Novel Stable Gel Polymer Electrolyte: Toward a High Safety and Long Life Li–Air Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 23798–23804.
- [53]Arya, A.; Sharma, A. Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries: A Critical Study. *Ionics* **2017**, *23*, 497–540.
- [54]Ngai, K. S.; Ramesh, S.; Ramesh, K.; Juan, J. C. A Review of Polymer Electrolytes: Fundamental, Approaches and Applications. *Ionics* **2016**, *22*, 1259–1279.
- [55]Lu, J.; Jaumaux, P.; Wang, T.; Wang, C.; Wang, G. Recent Progress in Quasi-Solid and Solid Polymer Electrolytes for Multivalent Metal-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 24175–24194.
- [56]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.

[57]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.

[58]Zheng, Z.; Wu, C.; Gu, Q.; Konstantinov, K.; Wang, J. Research Progress and Future Perspectives on Rechargeable Na–O₂ and Na–CO₂ Batteries. *Energy Environ. Mater.* **2021**, *4*, 158–177.

[59]Shu, C.; Wang, E.; Jiang, L.; Sun, G. High Performance Cathode Based on Carbon Fiber Felt for Magnesium–Air Fuel Cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 5885–5893.

[60]Lai, L.; Potts, J. R.; Zhan, D.; Wang, L.; Poh, C. K.; Tang, C.; Gong, H.; Shen, Z.; Lin, J.; Ruoff, R. S. Exploration of the Active Center Structure of Nitrogen-Doped Graphene-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7936–7942.

[61]Vikkisk, M.; Kruusenberg, I.; Joost, U.; Shulga, E.; Kink, I.; Tammeveski, K. Electrocatalytic Oxygen Reduction on Nitrogen-Doped Graphene in Alkaline Media. *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *147*, 369–376.

[62]Liang, H. W.; Zhuang, X.; Brüller, S.; Feng, X.; Müllen, K. Hierarchically Porous Carbons with Optimized Nitrogen Doping as Highly Active Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4973–4979.

[63]Xi, Z.; Han, J.; Jin, Z.; Hu, K.; Qiu, H. J.; Ito, Y. All-Solid-State Mg–Air Battery Enhanced with Free-Standing N-Doped 3D Nanoporous Graphene. *Small* **2023**, *20*, 2308045–2308052.

[64]Wu, Q.; Shu, K.; Zhao, L.; Zhang, J. Three-Dimensional Graphene-Polypyrrole Hydrogel as Cathode for a Bioelectric Mg–Air Battery. *Mater. Lett.* **2024**, *357*, 135701–135704.

[65]Cheng, F.; Chen, J. Metal–Air Batteries: From Oxygen Reduction Electrochemistry

to Cathode Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2172–2192.

[66]Gao, J.; Zou, J.; Zeng, X.; Ding, W. Carbon Supported Nano Pt–Mo Alloy Catalysts for Oxygen Reduction in Magnesium–Air Batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 83025–83030.

[67]Zhao, Y.; Du, A.; Dong, S.; Jiang, F.; Guo, Z.; Ge, X.; Qu, X.; Zhou, X.; Cui, G. A Bismuth-Based Protective Layer for Magnesium Metal Anode in Noncorrosive Electrolytes. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 2594–2601.

[68]Gorlin, Y.; Jaramillo, T. F. A Bifunctional Nonprecious Metal Catalyst for Oxygen Reduction and Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13612–13614.

[69]Cheng, F.; Shen, J.; Peng, B.; Pan, Y.; Tao, Z.; Chen, J. Rapid Room-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Spinels as Oxygen Reduction and Evolution Electrocatalysts. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 79–84.

[70]Cheng, F.; Su, Y.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. MnO₂-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 898–905.

[71]Jiang, M.; He, H.; Huang, C.; Liu, B.; Yi, W. J.; Chao, Z. S. α -MnO₂ Nanowires/Graphene Composites with High Electrocatalytic Activity for Mg–Air Fuel Cell. *Electrochim. Acta* **2016**, *219*, 492–501.

[72]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*, 136472–136482.

[73]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.

[74]Huang, J.; Lu, Q.; Ma, X.; Yang, X. Bio-Inspired FeN₅ Moieties Anchored on a

Three-Dimensional Graphene Aerogel to Improve Oxygen Reduction Catalytic Performance. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 18488–18497.

[75]Liu, H.; Song, C.; Tang, Y.; Zhang, J.; Zhang, J. High-Surface-Area CoTMPP/C Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Pem Fuel Cell Electrocatalysts.

Electrochim. Acta **2007**, *52*, 4532–4538.

[76]Zhao, Y.; Huang, G.; Zhang, C.; Peng, C.; Pan, F. Effect of Phosphate and Vanadate as Electrolyte Additives on the Performance of Mg–Air Batteries. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *218*, 256–261.

[77]Li, Y.; Ma, J.; Wang, G.; Ren, F.; Zhu, Y.; Song, Y. Investigation of Sodium Phosphate and Sodium Dodecylbenzenesulfonate as Electrolyte Additives for AZ91 Magnesium–Air Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A1713–A1718.

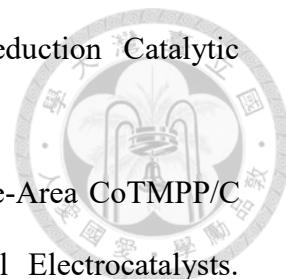
[78]Zhao, Y. C.; Huang, G. S.; Gong, G. I.; Han, T. Z.; Xia, D. B.; Pan, F. S. Improving the Intermittent Discharge Performance of Mg–Air Battery by Using Oxyanion Corrosion Inhibitor as Electrolyte Additive. *Acta. Metall. Sin.* **2016**, *29*, 1019–1024.

[79]Höche, D.; Lamaka, S. V.; Vaghefinazari, B.; Braun, T.; Petrauskas, R. P.; Fichtner, M.; Zheludkevich, M. L. Performance Boost for Primary Magnesium Cells Using Iron Complexing Agents as Electrolyte Additives. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 7578–7586.

[80]Dinesh, M. M.; Saminathan, K.; Selvam, M.; Srither, S.; Rajendran, V.; Kaler, K. V. Water Soluble Graphene as Electrolyte Additive in Magnesium–Air Battery System. *J. Power Sources* **2015**, *276*, 32–38.

[81]Snihirova, D.; Wang, L.; Lamaka, S. V.; Wang, C.; Deng, M.; Vaghefinazari, B.; Höche, D.; Zheludkevich, M. L. Synergistic Mixture of Electrolyte Additives: A Route to a High-Efficiency Mg–Air Battery. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 8790–8798.

[82]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*, 119624–119637.

[83]Ahmed, G.; Butt, F. A.; Raza, F.; Hashmi, S.; Kumar, G. G.; Christy, M. The Study of Different Redox Mediators for Competent Li–Air Batteries. *J. Power Sources* **2022**, *538*, 231379–231394.

[84]Chen, Y.; Gao, X.; Johnson, L. R.; Bruce, P. G. Kinetics of Lithium Peroxide Oxidation by Redox Mediators and Consequences for the Lithium–Oxygen Cell. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 767–772.

[85]Tamirat, A. G.; Guan, X.; Liu, J.; Luo, J.; Xia, Y. Redox Mediators as Charge Agents for Changing Electrochemical Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 7454–7478.

[86]Kwak, W. J.; Kim, H.; Jung, H. G.; Aurbach, D.; Sun, Y. K. A Comparative Evaluation of Redox Mediators for Li–O₂ Batteries: A Critical Review. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A2274–A2294.

[87]Shiga, T.; Hase, Y.; Yagi, Y.; Takahashi, N.; Takechi, K. Catalytic Cycle Employing a TEMPO–Anion Complex to Obtain a Secondary Mg–O₂ Battery. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1648–1652.

[88]Kim, H.; Kwak, W. J.; Jung, H. G.; Sun, Y. K. Verification for Trihalide Ions as Redox Mediators in Li–O₂ Batteries. *Energy Storage Mater.* **2019**, *19*, 148–153.

[89]Pringle, J. M. Recent Progress in the Development and Use of Organic Ionic Plastic Crystal Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1339–1351.

[90]Wilmer, D.; Funke, K.; Witschas, M.; Banhatti, R.; Jansen, M.; Korus, G.; Fitter, J.; Lechner, R. Anion Reorientation in an Ion Conducting Plastic Crystal–Coherent Quasielastic Neutron Scattering from Sodium Ortho-Phosphate. *Phys. B: Condens. Matter* **1999**, *266*, 60–68.

[91]MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. Plastic Crystal Electrolyte Materials: New

Perspectives on Solid State Ionics. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 957–966.

[92]Jansen, M. Volume Effect or Paddle-Wheel Mechanism—Fast Alkali-Metal Ionic Conduction in Solids with Rotationally Disordered Complex Anions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1547–1558.

[93]Chen, B.; Huang, Z.; Chen, X.; Zhao, Y.; Xu, Q.; Long, P.; Chen, S.; Xu, X. A New Composite Solid Electrolyte PEO/Li₁₀GeP₂S₁₂/SN for All-Solid-State Lithium Battery. *Electrochim. Acta* **2016**, *210*, 905–914.

[94]Sharma, J.; Hashmi, S. Magnesium Ion Transport in Poly (Ethylene Oxide)-Based Polymer Electrolyte Containing Plastic-Crystalline Succinonitrile. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 2283–2291.

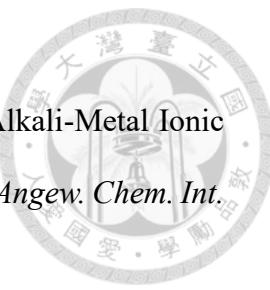
[95]Seeber, A. J.; Forsyth, M.; Forsyth, C. M.; Forsyth, S. A.; Annat, G.; MacFarlane, D. R. Conductivity, NMR and Crystallographic Study of N, N, N, N-Tetramethylammonium Dicyanamide Plastic Crystal Phases: An Archetypal Ambient Temperature Plastic Electrolyte Material. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2692–2698.

[96]Armel, V.; Velayutham, D.; Sun, J.; Howlett, P. C.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M. Ionic Liquids and Organic Ionic Plastic Crystals Utilizing Small Phosphonium Cations. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7640–7650.

[97]Jin, L.; Nairn, K. M.; Forsyth, C. M.; Seeber, A. J.; MacFarlane, D. R.; Howlett, P. C.; Forsyth, M.; Pringle, J. M. Structure and Transport Properties of a Plastic Crystal Ion Conductor: Diethyl (Methyl)(Isobutyl) Phosphonium Hexafluorophosphate. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9688–9697.

[98]Halimah, P. N.; Rahardian, S.; Budiman, B. A. Battery Cells for Electric Vehicles. *Int. J. Sustain. Transp. Technol.* **2019**, *2*, 54–57.

[99]Wang, D.; Xiao, J.; Xu, W.; Zhang, J. G. High Capacity Pouch-Type Li–Air



Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A760–A765.

[100]Lu, S. H.; Lu, H. C. Pouch-Type Hybrid Li–Air Battery Enabled by Flexible Composite Lithium-Ion Conducting Membrane. *J. Power Sources* **2021**, *489*, 229431–229439.

[101]Yang, S.; Qiao, Y.; He, P.; Liu, Y.; Cheng, Z.; Zhu, J.; Zhou, H. A Reversible Lithium–CO₂ Battery with Ru Nanoparticles as a Cathode Catalyst. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 972–978.

[102]Ali, A.; Chiang, Y. W.; Santos, R. M. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals* **2022**, *12*, 205–229.

[103]Ermrich, M.; Opper, D. *XRD for the Analyst: Getting Acquainted with the Principles*; PANalytical: Almelo, EA, 2013.

[104]Bumbrah, G. S.; Sharma, R. M. Raman Spectroscopy–Basic Principle, Instrumentation and Selected Applications for the Characterization of Drugs of Abuse. *Egypt. J. Forensic. Sci.* **2016**, *6*, 209–215.

[105]Liu, K.; Zhao, Q.; Li, B.; Zhao, X. Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2022**, *10*, 856591–856601.

[106]Mohamed, M. A.; Jaafar, J.; Ismail, A.; Othman, M.; Rahman, M. In *Membrane Characterization*, Nidal, H., Ahmad, F. I., Takeshi, M., Darren, O. R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2017; Chapter 1, pp 3–29.

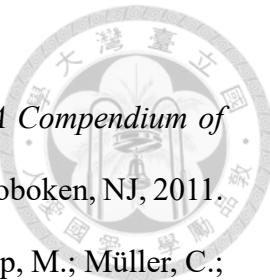
[107]De Blasio, C. *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*; Springer: Berlin, 2019.

[108]Akhtar, K.; Khan, S. A.; Khan, S. B.; Asiri, A. M. *Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization*; Springer: Berlin, 2018.

[109]Kannan, M. *A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology*;



ResearchGate: Berlin, 2018.



[110]Friedbacher, G.; Bubert, H. *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2011.

[111]Zimmermann, P.; Peredkov, S.; Abdala, P. M.; DeBeer, S.; Tromp, M.; Müller, C.; van Bokhoven, J. A. Modern X-Ray Spectroscopy: XAS and XES in the Laboratory. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *423*, 213466–213493.

[112]Fracchia, M.; Ghigna, P.; Vertova, A.; Rondinini, S.; Minguzzi, A. Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy in (Photo) Electrochemistry. *Surfaces* **2018**, *1*, 138–150.

[113]Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*; Cengage: Boston, MA, 2019.

[114]Nicholson, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351–1355.

[115]Magar, H. S.; Hassan, R. Y.; Mulchandani, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors* **2021**, *21*, 6578–6598.

[116]Czichos, H.; Saito, T.; Smith, L. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*; Springer: Berlin, 2006.

[117]Homann, G.; Stolz, L.; Nair, J.; Laskovic, I. C.; Winter, M.; Kasnatscheew, J. Poly(Ethylene Oxide)-Based Electrolyte for Solid-State-Lithium-Batteries with High Voltage Positive Electrodes: Evaluating the Role of Electrolyte Oxidation in Rapid Cell Failure. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 4390–4398.

[118]Maheshwaran, C.; Kanchan, D.; Mishra, K.; Kumar, D.; Gohel, K. Flexible Magnesium-Ion Conducting Polymer Electrolyte Membranes: Mechanical, Structural, Thermal, and Electrochemical Impedance Spectroscopic Properties. *J. Mater. Sci.*:



- [119]Evans, J.; Vincent, C. A.; Bruce, P. G. Electrochemical Measurement of Transference Numbers in Polymer Electrolytes. *Polymer* **1987**, *28*, 2324–2328.
- [120]Kumari, P.; Parveen, S.; Hashmi, S. Diglyme-Based “Solvate Ionic Liquid” Gelled in Poly (Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene): A Flexible Electrolyte for High-Performance Magnesium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6*, 12468–12481.
- [121]Kumar, Y.; Hashmi, S.; Pandey, G. Ionic Liquid Mediated Magnesium Ion Conduction in Poly (Ethylene Oxide) Based Polymer Electrolyte. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3864–3873.
- [122]Zhang, N.; He, J.; Han, W.; Wang, Y. Composite Solid Electrolyte PEO/SN/LiAlO₂ for a Solid-State Lithium Battery. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 9603–9612.
- [123]Xu, S.; Sun, Z.; Sun, C.; Li, F.; Chen, K.; Zhang, Z.; Hou, G.; Cheng, H. M.; Li, F. Homogeneous and Fast Ion Conduction of PEO-Based Solid-State Electrolyte at Low Temperature. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2007172–2007180.
- [124]Appel, A. M.; Helm, M. L. Determining the Overpotential for a Molecular Electrocatalyst. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 630–633.
- [125]Attias, R.; Salama, M.; Hirsch, B.; Goffer, Y.; Aurbach, D. Anode-Electrolyte Interfaces in Secondary Magnesium Batteries. *Joule* **2019**, *3*, 27–52.
- [126]Tutusaus, O.; Mohtadi, R.; Singh, N.; Arthur, T. S.; Mizuno, F. Study of Electrochemical Phenomena Observed at the Mg Metal/Electrolyte Interface. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 224–229.
- [127]Shen, X.; Liu, H.; Cheng, X.-B.; Yan, C.; Huang, J.-Q. Beyond Lithium Ion Batteries: Higher Energy Density Battery Systems Based on Lithium Metal Anodes. *Energy Storage Mater.* **2018**, *12*, 161–175.

[128]Wan, Y.; Samundsett, C.; Bullock, J.; Hettick, M.; Allen, T.; Yan, D.; Peng, J.; Wu, Y.; Cui, J.; Javey, A. Conductive and Stable Magnesium Oxide Electron-Selective Contacts for Efficient Silicon Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601863–1601869.

[129]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*, 966332–966345.

[130]Rheinheimer, V.; Unluer, C.; Liu, J.; Ruan, S.; Pan, J.; Monteiro, P. J. XPS Study on the Stability and Transformation of Hydrate and Carbonate Phases within MgO Systems. *Materials* **2017**, *10*, 75–90.

[131]Qiao, R.; Chuang, Y.; Yan, S.; Yang, W. Soft X-Ray Irradiation Effects of Li₂O₂, Li₂CO₃ and Li₂O Revealed by Absorption Spectroscopy. *PLoS one* **2012**, *7*, 49182–49187.

[132]Xu, Z.; Liu, Z.; Gu, Z.; Zhao, X.; Guo, D.; Yao, X. Polyimide-Based Solid-State Gel Polymer Electrolyte for Lithium–Oxygen Batteries with a Long-Cycling Life. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 7014–7022.

[133]Ge, X.; Song, F.; Du, A.; Sun, G.; Zhang, S.; Zhao, J.; Zhang, Q.; Zhou, X.; Zhang, B.; Cui, G. Stable Anion-Rectifying Poly (Alkoxide Magnesium) Electrolytes for Reversible Magnesium Metal Batteries. *ACS Energy Lett.* **2023**, *8*, 3685–3692.

[134]Lim, H.; Kwak, W.; Chae, S.; Wi, S.; Li, L.; Hu, J.; Tao, J.; Wang, C.; Xu, W.; Zhang, J. Stable Solid Electrolyte Interphase Layer Formed by Electrochemical Pretreatment of Gel Polymer Coating on Li Metal Anode for Lithium–Oxygen Batteries. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 3321–3331.

[135]Liu, M.; Zhang, Q.; Zhang, X.; Fan, H.; Gao, J.; Jing, Z.; Wang, M.; Wang, Z.;

Wang, E. A Novel Rechargeable Magnesium–Air Battery Using “All in One” Mg Anode with High Reversibility. *J. Chem. Eng.* **2023**, *472*, 145154–145164.

