

Porous Fe₂O₃ nanofiber catalyst for high-capacity and long-cycle Li-O₂ batteries

刘清朝, 徐吉静, 尹彦斌, 蒋引珊 and 张新波

Citation: 中国科学: 化学 **44**, 1159 (2014); doi: 10.1360/N032014-00004

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032014-00004>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSC/44/7>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[Decorating carbon nanofibers with Mo₂C nanoparticles towards hierarchically porous and highly catalytic cathode for high-performance Li-O₂ batteries](#)

Science Bulletin **63**, 433 (2018);

[CeO₂@NiCo₂O₄ nanowire arrays on carbon textiles as high performance cathode for Li-O₂ batteries](#)

SCIENCE CHINA Chemistry **60**, 1540 (2017);

[Li₂O₂ oxidation: the charging reaction in the aprotic Li-O₂ batteries](#)

Science Bulletin **60**, 1227 (2015);

[The origin of potential rise during charging of Li-O₂ batteries](#)

SCIENCE CHINA Chemistry **60**, 1527 (2017);

[Why the charge overpotential in non-aqueous Li-O₂ batteries is so high and exhibits different rising trends?](#)

Science Bulletin **60**, 281 (2015);



多孔 Fe_2O_3 纳米纤维用于高容量 长寿命锂空气电池催化剂

刘清朝^{①②}, 徐吉静^②, 尹彦斌^{①②}, 蒋引珊^{①*}, 张新波^{②*}

① 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012

② 稀土资源利用国家重点实验室; 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: jiangys@jlu.edu.cn; xbzhang@ciac.ac.cn

收稿日期: 2014-01-02; 接受日期: 2014-01-14; 网络版发表日期 2014-04-28

doi: 10.1360/N032014-00004

摘要 采用静电纺丝技术, 以乙酰丙酮铁 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ 、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和二甲基甲酰胺(DMF)为原料, 制备了由 Fe_2O_3 纳米颗粒组成的高比表面积的多孔纳米纤维, 并成功应用于锂空气电池用催化剂。 Fe_2O_3 纳米颗粒为反应提供了充足的活性位点, 提高了电池容量; 而三维网状结构为反应物及产物提供了足够的反应及储存空间, 避免了对电极孔道堵塞的问题, 从而达到了锂空气电池长循环的目的。

关键词静电纺丝
 Fe_2O_3 纳米颗粒
容量
三维网状结构
多孔纳米纤维
长循环

1 引言

随着全球环保意识的加强, 开发具有环保可持续且高能量密度的能源逐渐成为人们关注的焦点, 其中环保节能型汽车受到越来越多的青睐。对于未来新能源汽车的发展, 高能量密度二次电池的开发研究将是实现这一要求的重中之重。而实现这一重要使命最理想的能源设备是最近的研究热点——锂空气电池。

锂空气电池采用电化学当量最高的金属锂(3860 mA h/g), 其理论比能量达到 11140 W h/kg, 比现有锂离子电池高出 1~2 个数量级。最重要的是, 此类电池的反应物为空气中的氧气, 并不需要辅助设备对其储存, 使得无论在质量和体积方面均优于其他二次电池^[1~4]。然而, 在实际研究中, 其面临着诸多问题, 如能量转换效率低、倍率性能差、电极结构及电解液不稳定等^[5~8]。解决这些问题的一种重要途径即为寻找合适的催化剂及合理的设计电极

结构^[9~13]。催化剂的加入一方面可以增强其氧还原(ORR)及氧析出(OER)活性, 另一方面也可以调控电极的结构。所以, 寻找高效的催化剂是当前锂空气电池发展迫切需要解决的问题。

为此, 人们开展了大量的催化剂材料研究。目前, 锂空气电池催化剂主要由以下几类组成: 金属氧化物^[14~16]、金属氮化物^[17, 18]、导电聚合物^[19]、碳材料^[13, 20, 21]、贵金属^[22~26]及其合金^[27]等。同时, 研究发现, 不同形貌的催化剂对电池性能也有影响。目前研究最广泛的纳米形貌主要有纳米粒子、纳米球、纳米线、纳米带及多孔纳米管等。尽管这些不同形貌的催化剂在一定程度上提高了电池的性能, 但锂空气电池现在还处于研究的初级阶段, 具体的催化机制目前还没有统一的定论, 还需要更深入的研究。

本文通过静电纺丝技术成功合成了多孔 Fe_2O_3 纳米纤维(图 1), 并将其用于锂空气电池催化剂, 达到了高容量且长寿命的效果。虽然 Fe_2O_3 已经被报

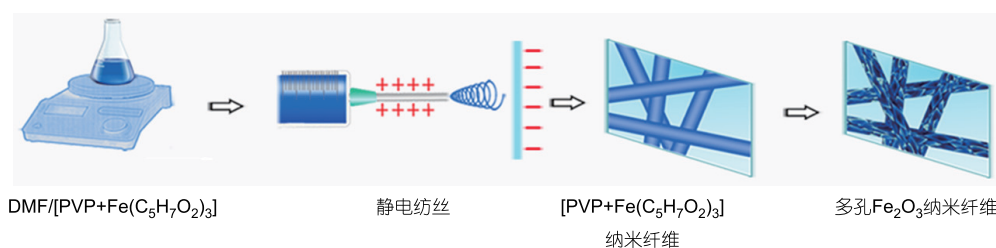


图1 多孔 Fe_2O_3 纳米纤维的制备过程示意图

道用于作为空气电极催化剂^[28], 但只考虑到了锂空气电池在催化方面的一些作用, 很少涉及其在电极结构方面的影响. 本文合成的多孔 Fe_2O_3 纳米纤维不仅在电极催化, 而且在电极结构设计方面给予了考虑. 纳米 Fe_2O_3 颗粒作为 ORR 及 OER 的催化位点, 提高了反应的催化活性; 而由 Fe_2O_3 颗粒组成的多孔纳米纤维更是在电极结构调控方面起着重要作用, 多孔 Fe_2O_3 纳米纤维的添加为反应物及反应产物提供了更多的反应及寄宿空间.

2 实验部分

2.1 试剂

聚乙烯吡咯烷酮($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, $M_w = 1300000$)、 N,N -二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)、乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$)、 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、聚偏氟乙烯(PVDF)、三氟甲磺酸锂($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)和四乙二醇二甲醚($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_5$)均购自 Aladdin 试剂公司(中国), 为分析纯, 使用前未经过纯化处理.

2.2 多孔 Fe_2O_3 纳米纤维的合成

将 1.7 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与 8.3 g (8.8 mL) 二甲基甲酰胺(DMF)混合, 搅拌 12 h 后加入乙酰丙酮铁(50 mg, 5%), 继续搅拌 12 h 直到得到红色溶胶前驱物. 将得到的前驱物陈化 1 h 后, 装入 20 mL 塑料注射器中, 换上 6 号不锈钢针头, 针头接高压电源, 电压设为 18 kV. 在距离针头 18 cm 处放置表面覆盖铝箔的滚轮接收器, 滚轮转速为 550 r/min. 喷射纳米丝时喷射速度为 0.5 mL/h. 将得到的纺丝前驱物从铝箔取下来, 真空烘箱 60°C 烘干, 最后将烘干的前驱物在马弗炉中空气气氛下进行烧结, 升温速度为 5°C/min, 烧结温度为 600°C, 烧结时间为 3 h.

2.3 电池的组装及电化学性能的测试

2.3.1 电极片的制备

使用多孔 Fe_2O_3 纳米纤维作为催化剂, PVDF 作为黏结剂, 炭黑 Super P (SP)作为活性物质, 三者质量比为 2:1:7. 用 NMP 作为溶剂研磨成浆料, 涂在碳纸上. 最后, 真空烘箱 80°C 烘烤 12 h 得到最终电极. 作为对比, 在无催化剂添加的情况下, PVDF 与 SP 质量比为 2:8, 其他处理条件不变.

2.3.2 电池的组装

在氩气气氛下(氧压 < 1.0 ppm), 依次将锂片、隔膜(玻璃纤维)、正极片装入纽扣电池, 然后装入充满氧气的容器中进行测试.

2.3.3 电池的测试

电池性能采用蓝电测试仪进行测试; 交流阻抗采用 Biologic VMP3 电化学工作站进行测试, 频率为 $10^6 \sim 10^{-2}$ Hz.

3 结果与讨论

3.1 纳米形貌和结构分析

静电纺丝得到的含有氧化铁前驱物的 PVP 纳米丝如图 2(a)所示. 图中显示, 含有氧化铁前驱物的 PVP 纳米丝相互交叉形成三维网状结构, 且表面平滑, 有较大的长径比, 纤维直径约为 250 nm. 当在空气中 600°C 煅烧后, 光滑的纳米丝前驱物变为由纳米颗粒组成的纳米纤维, 这些纳米纤维依旧构成三维网状结构(图 2(b)). 对其产物成分进行分析, 从 X 射线衍射(XRD)图谱(图 2(c))可以看出, 所得产物的衍射图谱与 Fe_2O_3 标准谱图(JCPDS No. 72-0046)相一致, (104)与(110)晶面的衍射峰已形成, 说明此时已经得

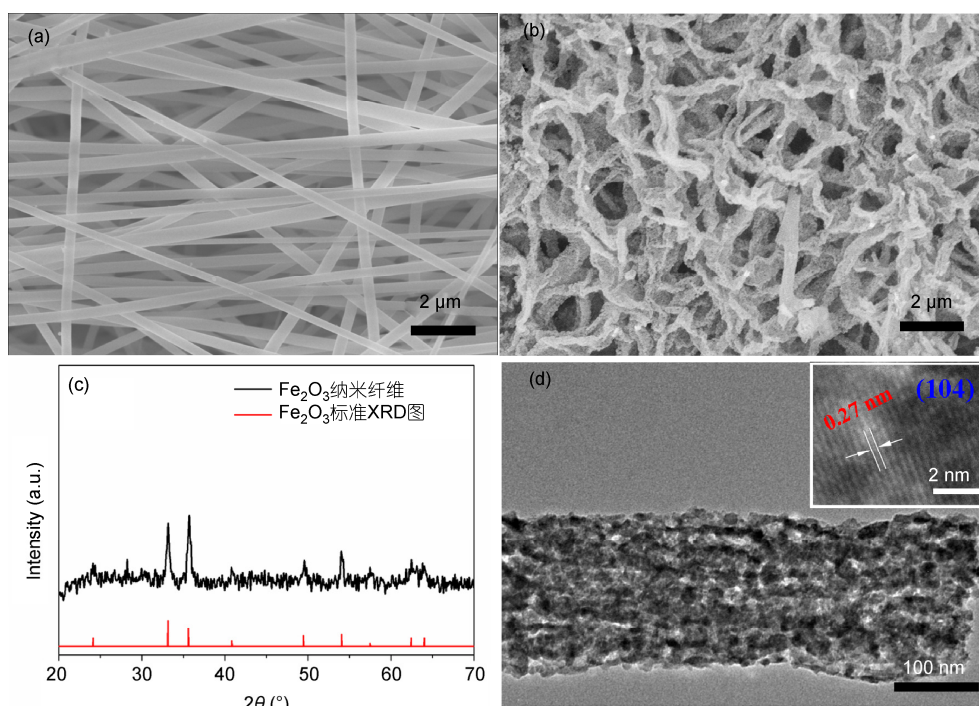


图2 (a) 纺丝所得含有前驱物的PVP纳米丝; (b) 600 °C退火后所得产物; (c) 所得产物的XRD图谱; (d) 所得产物的透射电镜(TEM)图, 插图为其高分辨透射电镜图

到所需产物 Fe_2O_3 纳米纤维. 图 2(d)是所得产物的TEM 图像, 从图中可以看出, 组成多孔纳米纤维的小颗粒粒径为 10~20 nm, 由其高分辨透射电镜图(图 2(d)插图)可知, 晶格间距为 0.27 nm, 对应于 Fe_2O_3 (104)晶面, 同时也与XRD 衍射图谱相一致.

合成产物多孔纳米 Fe_2O_3 的 N_2 吸附解附等温线及孔径分布如图 3 所示, 由图可知, 在 0.7~1.0 P/P_0

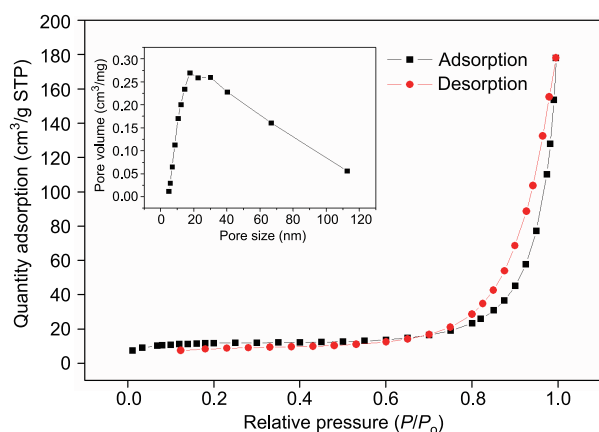


图3 合成产物多孔纳米 Fe_2O_3 的 N_2 吸附解附等温线. 插图为其孔径分布图

区域出现明显的滞后环, 表明合成产物具有介孔结构. 通过计算可知, 合成产物的比表面积为 $36.35 \text{ m}^2/\text{g}$. 如此高的比表面积为反应物及反应产物提供了足够的空间, 进而促进催化反应的进行. 由合成产物的孔径分布图(图 3 中插图)可见, 合成产物多孔纳米 Fe_2O_3 的介孔直径主要为 20 nm 左右. 此外, 产物中还有一定数量的大孔(> 50 nm)存在而且数目较多, 这赋予了该催化剂双孔道的特性: 介孔提供足够的反应催化位点, 而大孔为反应物及反应产物提供传质孔道, 避免或减少了在反应中出现的电极堵塞问题. 双孔道电极结构在锂空气电池领域已经得到广泛应用^[5, 9, 10, 13, 20].

3.2 多孔 Fe_2O_3 纳米纤维的电化学性质表征

多孔 Fe_2O_3 纳米纤维用于锂空气电池用催化剂的循环性能及电位变化曲线如图 4 所示. 图 4(a, b)分别为 SP 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SP}$ 电极的充放电曲线图, 图 4(c)为不同电极的循环-电位对比图. 由图可见, 在限制容量 1000 mA h/g、电流密度为 200 mA/g 的情况下, 加入多孔 Fe_2O_3 纳米纤维催化剂的电极(Fe_2O_3 纳米纤维/SP)在截止电压为 2.0 V 时能循环 70 次, 而不加催化

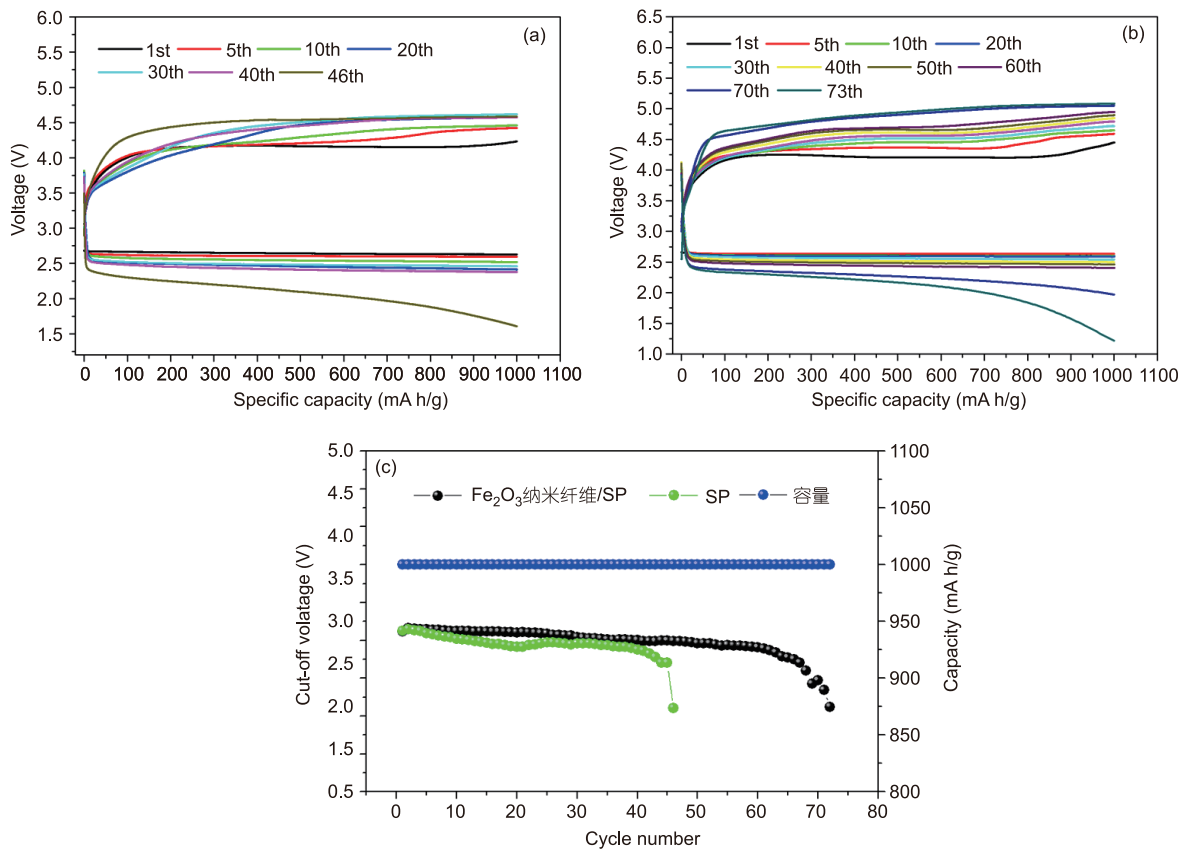


图 4 200 mA/g 电流密度下, 不同电极锂空气电池的充(a)、放电(b)曲线和循环-放电终压图(c)

剂的纯碳(SP)电极进行限容量循环, 只能循环 45 次. 另外, 从放电终压可以看出, 加入催化剂的电池放电电位高于纯碳电极. 锂空气电池的长循环、高电位来源于两方面: (1) 多孔 Fe₂O₃ 纳米纤维催化剂调控了电极结构为反应物及反应产物提供的反应及寄宿空间, 增加了电极的稳定性; (2) 纳米 Fe₂O₃ 颗粒为电池的反应提供了催化位点, 从而提高了电池放电电位.

图 5 为加入催化剂后的电池反应机理图. 首先, 氧气吸附在 Fe₂O₃ 催化剂表面, 相比碳材料, 氧化物表面比较“光滑”, 反应中间产物在 Fe₂O₃ 催化剂表面

移动较顺利^[16], 从动力学角度来看, 也促进了催化反应的进行. 氧气在其表面进行氧还原过程, 得到还原的超氧离子, 进而和电解液中的锂离子进行结合, 经过歧化或进一步得电子反应最终得到可逆的 Li₂O₂^[29, 30]. 在对电池进行充电的过程中, Li₂O₂ 沿着原路径或不同于原路径还原为锂离子和氧气.

图 6 为电池反应前后的阻抗图谱, 在电池装完后进行测试, 阻抗大小为 110 Ω, 当进行首次限容量 1000 mA h/g 放电时, 阻抗变为 164 Ω. 结果表明, 在放电过程中生成了不导电或导电性较差的产物如 Li₂O₂ 和一些副产物如 Li₂CO₃ 和羧酸锂等. 为了证明电极的可逆性, 对电池进行同样容量充电后进行阻抗的测试, 阻抗值为 122 Ω, 几乎回到了 110 Ω 的初始值, 表明电极表面生成不导电或导电性较差的产物在充电过程中大部分已经分解, 但依然有部分放电产物没有分解或在充电过程中又有部分副产物产生, 这其中包括部分界面碳酸盐^[31]以及由于电解液分解产生的水进一步和主产物 Li₂O₂ 及负极锂片反应

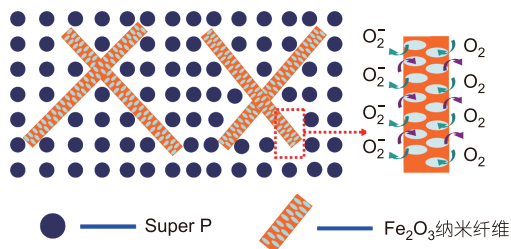


图 5 电池反应机理图

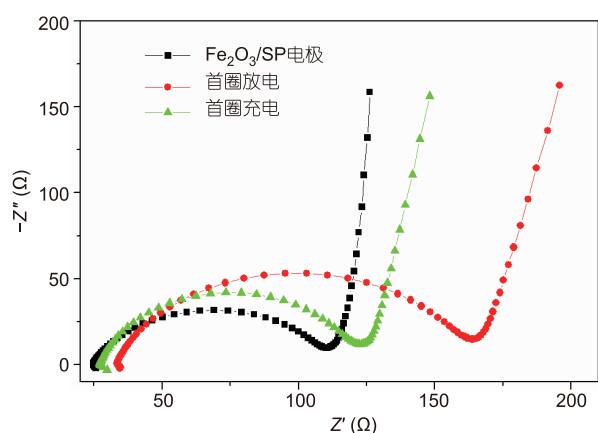


图6 锂空气电池在不同状态下的阻抗图谱

生成的 LiOH ^[32]. 锂空气体系中的反应十分复杂, 需要更多、更先进及更深入的研究方法.

另外, 三维网络结构扩大了活性物质的接触面积, 提高了电化学的倍率效应. 本文采用类似于锂离子电池测试方法进行测试, 此测试方法已经有文献报道^[33]. 图7为SP电极和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SP}$ 电极用于锂空气电池倍率性能的比较. 从图中可以看出, 在各个电流密度下, SP电极放电电位均低于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SP}$ 电极. 在电流密度为 1000 mA/g 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SP}$ 电极放电电位平台依然能够维持在 2.2 V 左右, 而SP电极只能维持在 1.2 V 左右. 由此可以看出, Fe_2O_3 在电极中起了很大的催化作用. 另外, 还可以看出, 锂空气电池倍率性能也有着类似于锂离子电池的特点: 当电流密度依次增大时, 放电平台依次降低; 当电流再次依次降低时, 放电平台依次递增, 但低于刚开始时同样电流密度下的电压平台. 虽然 Fe_2O_3 纳米纤维的加入对电极结构有一定的调控作用, 利于电极的传质, 但其差的

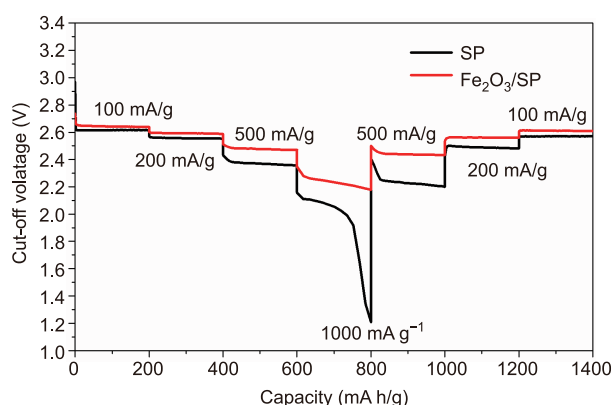


图7 不同电极情况下锂空气电池倍率性能对比

导电性在一定程度上对倍率性能也有一定的限制作用.

3.3 电池放电产物的表征

图8为电池放电前、限容量 2000 mA h/g 放电及充电后的XRD图谱. 在图中并未看到 Fe_2O_3 的峰, 因当目标产物低于所测试样品总质量的 5% 时, 很少能看到或看不到其XRD图谱^[29]. 由于 Fe_2O_3 作为催化剂, 加入量较少, 峰强度几乎看不到, 可以忽略. 从图中可以看出, 首圈放电后, Li_2O_2 的存在相当明显, 没有 LiOH 和碳酸锂及其他羧酸锂等副产物, 表明首圈放电后的主产物为可逆 Li_2O_2 . 对电池进行进一步充电, Li_2O_2 完全消失又恢复到原电极状态, 从而进一步证明了电极的可逆性.

图9为电极形貌的扫描电子显微镜(SEM)表征. 从图9(a, b)可以看出, Fe_2O_3 纳米纤维均匀地分散在SP碳球中. 经过首次限容量 1000 mA h/g 放电后, 电极中产生大量的圆饼状产物 Li_2O_2 (图9(c, d)), 直径大约为 500 nm , 厚度约为 50 nm , 这种典型形貌已经被大量报道^[34-36]. 有趣的是, 当电池进行再充电后, 电极又恢复为原貌, 圆饼状 Li_2O_2 完全消失(图9(e, f)), 同样也证明了电极的可逆性, 这也验证了图6的阻抗图谱及图8的XRD图谱.

4 结论

利用静电纺丝技术成功合成了多孔 Fe_2O_3 纳米纤维, 这些由纳米颗粒组成的纳米纤维构成的三维网状结构, 其用于锂空气电极催化剂不仅为电池反应提供了足够的反应位点, 更对电极结构进行了调控,

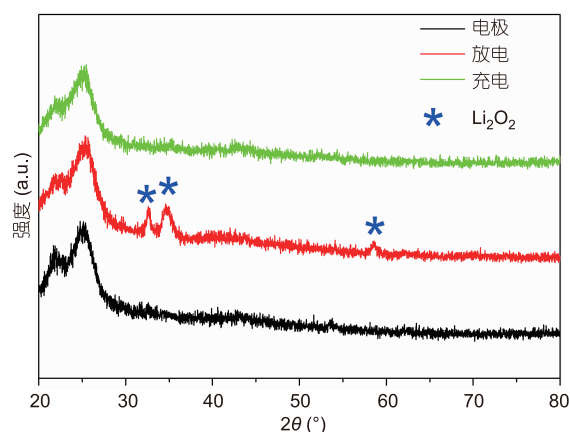


图8 锂空气电极的原电极、放电及充电后的XRD图谱

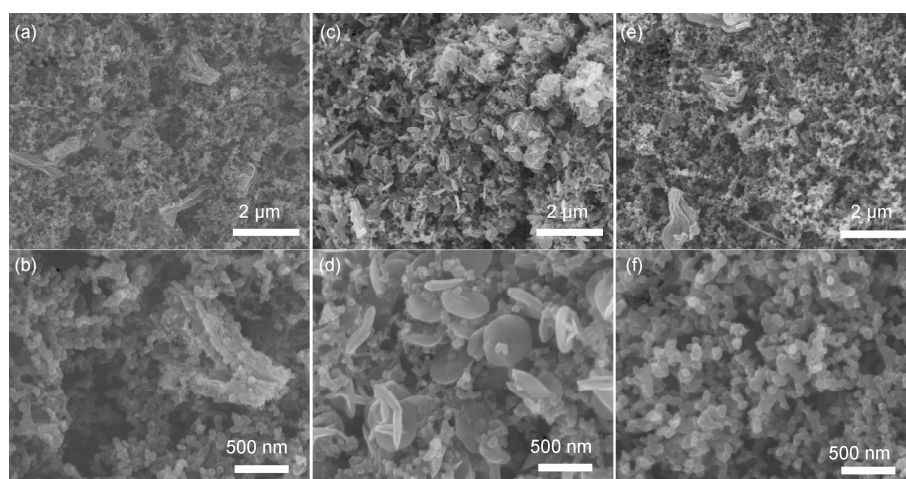


图9 锂空气电池电极在不同放大倍率下的 SEM 图片. (a, b) 放电前; (c, d) 首次放电后; (e, f) 首次充电后

使其具有足够的空间容纳反应物及产物并提供了充足的反应空间, 将其用于锂空气电池达到了长循环

的目的. 由于具有催化和调控电极结构等作用, 多孔催化剂可能是今后催化剂发展的方向.

致谢 本工作得到中国科学院“百人计划”、国家重点基础研究发展计划(2012CB215500)和国家自然科学基金(20921002, 21101147, 21203176)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon JM. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nat Mater*, 2012, 11: 19–29
- 2 Christensen J, Albertus P, Sanchez-Carrera RS, Lohmann T, Kozinsky B, Liedtke R, Ahmed J, Kojic A. A critical review of Li/air batteries. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: R1–R30
- 3 Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: status, prospects and future. *J Power Sources*, 2010, 195: 2419–2430
- 4 Scrosati B, Hassoun J, Sun YK. Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3287–3295
- 5 Shao Y, Ding F, Xiao J, Zhang J, Xu W, Zhang JG, Wang Y, Liu J. Making Li-air batteries rechargeable: material challenges. *Adv Funct Mater*, 2012, 23: 987–1004
- 6 Shao Y, Park S, Xiao J, Zhang JG, Wang Y, Liu J. Electrocatalysts for nonaqueous lithium-air batteries: status, challenges, and perspective. *Acs Catalysis*, 2012, 2: 844–857
- 7 Xu D, Wang ZL, Xu JJ, Zhang LL, Zhang XB. Novel DMSO-based electrolyte for high performance rechargeable Li-O₂ batteries. *Chem Commun*, 2012, 48: 6948–6950
- 8 Xu D, Wang ZL, Xu JJ, Zhang LL, Wang LM, Zhang XB. A stable sulfone based electrolyte for high performance rechargeable Li-O₂ batteries. *Chem Commun*, 2012, 48: 11674–11676
- 9 Liu QC, Xu JJ, Chang ZW, Zhang XB. Direct electrodeposition of cobalt oxide nanosheets on carbon paper as free-standing cathode for Li-O₂ battery. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 6081–6085
- 10 Xu JJ, Wang ZL, Xu D, Zhang LL, Zhang XB. Tailoring deposition and morphology of discharge products towards high-rate and long-life lithium-oxygen batteries. *Nat Commun*, 2013, 4: 2438
- 11 Zhang T, Zhou H. From Li-O₂ to Li-air batteries: carbon nanotubes/ionic liquid gels with a tricontinuous passage of electrons, ions, and oxygen. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11062–11067
- 12 Lim HD, Park KY, Song H, Jang EY, Gwon H, Kim J, Kim YH, Lima MD, Robles OR, X Lepró, Baughman RH, Kang K. Enhanced power and rechargeability of a Li-O₂ battery based on a hierarchical-fibril CNT electrode. *Adv Mater*, 2013, 25: 1348–1352
- 13 Wang ZL, Xu D, Xu JJ, Zhang LL, Zhang XB. Graphene oxide gel-derived, free-standing, hierarchically porous carbon for high-capacity

- and high-rate rechargeable Li-O₂ batteries. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3699–3705
- 14 Oh SH, Nazar LF. Oxide catalysts for rechargeable high-capacity Li-O₂ batteries. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 903–910
- 15 Zhang LL, Zhang XB, Wang ZL, Wang LM. High aspect ratio gamma-MnOOH nanowires for high performance rechargeable nonaqueous lithium-oxygen batteries. *Chem Commun*, 2012, 48: 7598–7600
- 16 Black R, Lee JH, Adams B, Mims C, Nazar LF. The role of catalysts and peroxide oxidation in lithium-oxygen batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 125: 410–414
- 17 Dong SM, Chen X, Zhang KJ, Gu L, Zhang LX, Zhou XH, Li LF, Liu ZH, Han PX, Xu HX, Yao JH, Zhang CJ, Zhang XY, Shang CQ, Cui GL, Chen LQ. Molybdenum nitride based hybrid cathode for rechargeable lithium-O₂ batteries. *Chem Commun*, 2011, 47: 11291–11293
- 18 Li FJ, Ohnishi R, Yamada Y, Kubota J, Domen K, Yamada A, Zhou HS. Carbon supported TiN nanoparticles: an efficient bifunctional catalyst for non-aqueous Li-O₂ batteries. *Chem Commun*, 2013, 49: 1175–1177
- 19 Cui YM, Wen ZY, Liang X, Lu Y, Jin J, Wu MF, Wu XW. A tubular polypyrrole based air electrode with improved O₂ diffusivity for Li-O₂ batteries. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7893–7897
- 20 Xiao J, Mei DH, Li XL, Xu W, Wang DY, Graff GL, Bennett WD, Nie ZM, Saraf LV, Aksay A, Liu J, Zhang JG. Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode. *Nano Lett*, 2011, 11: 5071–5078
- 21 Shui JL, Karan NK, Balasubramanian M, Li SY, Liu DJ. Fe/N/C composite in Li-O₂ battery: studies of catalytic structure and activity toward oxygen evolution reaction. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16654–16661
- 22 Peng Z, Freunberger SA, Chen YH, Bruce PG. A reversible and higher-rate Li-O₂ battery. *Science*, 2012, 337: 563–566
- 23 Chen YH, Freunberger SA, Peng ZQ, Fontaine O, Bruce PG. Charging a Li-O₂ battery using a redox mediator. *Nat Mater*, 2013, 5: 489–494
- 24 Lu YC, Gasteiger HA, Shao-Horn Y. Catalytic activity trends of oxygen reduction reaction for nonaqueous Li-air batteries. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19048–19051
- 25 Lu J, Lei Y, Lau KC, Luo XY, Du P, Wen JG, Assary RS, Das U, Miller DJ, Elam JW, Albishri HM, El-Hady D, Sun YK, Curtiss LA, Amine K. A nanostructured cathode architecture for low charge overpotential in lithium-oxygen batteries. *Nat Commun*, 2013, 4: 2383
- 26 Jian ZL, Liu P, Li FJ, He P, Guo XW, Chen MW, Zhou HS. Core-shell-structured CNT@ RuO₂ composite as a high-performance cathode catalyst for rechargeable Li-O₂ batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 442–446
- 27 Lu YC, Xu ZC, Gasteiger HA, Chen S, Schifferli KH, Yang SH. Platinum-gold nanoparticles: a highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12170–12171
- 28 Zhang ZA, Zhou G, Chen W, Lai YQ, Li J. Facile synthesis of Fe₂O₃ nanoflakes and their electrochemical properties for Li-air batteries. *J Mater Chem A*, 2014, 3: A8–A10
- 29 Zhai DY, Wang HH, Yang JB, Lau KC, Li KX, Amine K, Curtiss LA. Disproportionation in Li-O₂ batteries based on a large surface area carbon cathode. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15364–15372
- 30 Oh SH, Black R, Pomerantseva E, Lee JH, Nazar LF. Synthesis of a metallic mesoporous pyrochlore as a catalyst for lithium-O₂ batteries. *Nat Chem*, 2012, 4: 1004–1010
- 31 McCloskey BD, Speidel A, Scheffler R, Miller DC, Viswanathan V, Hummelshøj JS, Luntz AC. Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous Li-O₂ batteries. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 997–1001
- 32 Shui JL, Okasinski JS, Kenesei P, Dobbs HA, Zhao D, Almer JD, Liu DJ. Reversibility of anodic lithium in rechargeable lithium-oxygen batteries. *Nat Commun*, 2013, 4: 2255
- 33 Kitaura H, Zhou H. Electrochemical performance and reaction mechanism of all-solid-state lithium-air batteries composed of lithium, Li_{1+x}Al_yGe_{2-y}(PO₄)₃ solid electrolyte and carbon nanotube air electrode. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9077–9084
- 34 Adams BD, Radtke C, Black R, Trudeau ML, Zaghbi K, Nazar LF. Current density dependence of peroxide formation in the Li-O₂ battery and its effect on charge. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1772–1778
- 35 Li YL, Wang JJ, Li XF, Geng DS, Banis MN, Tang YJ, Wang DN, Li RY, Sham TK, Sun XL. Discharge product morphology and increased charge performance of lithium-oxygen batteries with graphene nanosheet electrodes: the effect of sulphur doping. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20170–20174
- 36 Mitchell RR, Gallant BM, Shao-Horn Y, Thompson CV. Mechanisms of morphological evolution of Li₂O₂ particles during electrochemical growth. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1060–1064

Porous Fe₂O₃ nanofiber catalyst for high-capacity and long-cycle Li-O₂ batteries

LIU QingChao^{1,2}, XU JiJing², YIN YanBin^{1,2}, JIANG YinShan^{1*}, ZHANG XinBo^{2*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China

² State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

*Corresponding authors (email: jiangys@jlu.edu.cn; xbzhang@caic.ac.cn)

Abstract: A high specific surface area of porous nanofibers consisted of Fe₂O₃ nanoparticles were synthesized via electrospinning technology, using acetylacetonate iron (Fe(C₅H₇O₂)₃), polyvinylpyrrolidone (PVP) and dimethyl formamide (DMF) as precursor materials. These nanofibers possess three-dimensional network structure and were successfully used as Li-O₂ battery catalyst. Fe₂O₃ nanoparticles provide abundant catalytic sites and improve the capacity. The three-dimensional network structure offers sufficient room for reactants and products, avoiding clog of the cathode channels and finally achieves a long cycle performance.

Keywords: electrospinning technology, Fe₂O₃ nanoparticles, capacity, three-dimensional network, porous nanofibers, long cycle performance