



Ricerca di Sistema elettrico

Sostituzione del PVDF con binders più stabili a base di Nafion litiato per batterie litio aria

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici

SOSTITUZIONE DEL PVDF CON BINDERS PIÙ STABILI A BASE DI NAFION LITIATO PER BATTERIE LITIO ARIA

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici
(Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Ottimizzazione dell'elettrodo positivo in batterie Litio-aria"

Responsabile scientifico ENEA: Margherita Moreno

Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof.ssa Silvia Bodoardo

Indice

INFLUENZA DEI CATALIZZATORI E DEI BINDER SULLE PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE DELLE CELLE LI-ARIA.	2
SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	4
2.1 PROCEDURA DI PREPARAZIONE DELLA MATERIA ATTIVA DELL'ELETTRODO POSITIVO	5
2.2 COMPORTAMENTO ELETTROCHIMICO DI UNA CELLA CON ELETTRODO POSITIVO SENZA CATALIZZATORE	7
2.3 OTTIMIZZAZIONE DELLA PERCENTUALE DI CATALIZZATORE	7
2.4 <i>influenza del binder sull'elettrodo positivo catalizzato</i>	9
2.5 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DELLA SUPERFICIE DEGLI ELETTRODI DOPO LA PRIMA SCARICA	13
3 CONCLUSIONI	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16

Sommario

Le batterie litio-aria hanno una alta densità di energia (11428 kWh), vicina alla densità teorica della benzina, tenendo conto dei rendimenti [1-3]. Tuttavia le loro attuali prestazioni sono molto al di sotto dei valori teorici soprattutto a causa di una marcata differenza tra il potenziale di scarica e quello di ricarica e della presenza di reazioni secondarie indesiderate che causano la decomposizione dei materiali componenti o l'accumulo irreversibile di sostanze insolubili alla superficie catodica. Il presente rapporto illustra i risultati ottenuti nello studio di catalizzatori per minimizzare il gap di potenziale tra la carica e la scarica e dell'impiego del Nafion litiato, una sostanza legante più stabile del PVdF usato finora che è facile alle reazioni di decomposizione. I risultati ottenuti hanno messo in luce l'influenza positiva sia del legante Li-Nafion che della presenza dei catalizzatori ed evidenziato la apparente mancanza di relazione tra la composizione del catodo e la morfologia dell'elettrodo dopo la scarica.

1 Introduzione

Le batterie al litio-aria sono composte da un elettrodo positivo di litio metallico e un elettrodo negativo di carbonio poroso attraverso il quale entra un flusso continuo di ossigeno dell'aria. In questi sistemi elettrochimici, vengono utilizzati come elettroliti dei solventi organici aprotici in cui è sciolto un sale di litio per assicurare il trasferimento di ioni Li^+ da un elettrodo all'altro. La composizione della materia attiva al polo positivo consiste in una miscela di carbonio, un materiale legante ed eventualmente un catalizzatore. Questi componenti sono supportati da una rete conduttiva di carbonio, che è idrofobo, ma permeabile al passaggio di ossigeno. Nel seguente diagramma (figura 1), è illustrata la scarica iniziale di queste celle. Al polo positivo (elettrodo di carbone) si ha il processo di riduzione dell'ossigeno e al polo negativo (elettrodo di Li) il processo di ossidazione del litio metallico. Durante il processo di ricarica avvengono le reazioni inverse: ossidazione al catodo e riduzione all'anodo di litio metallico.

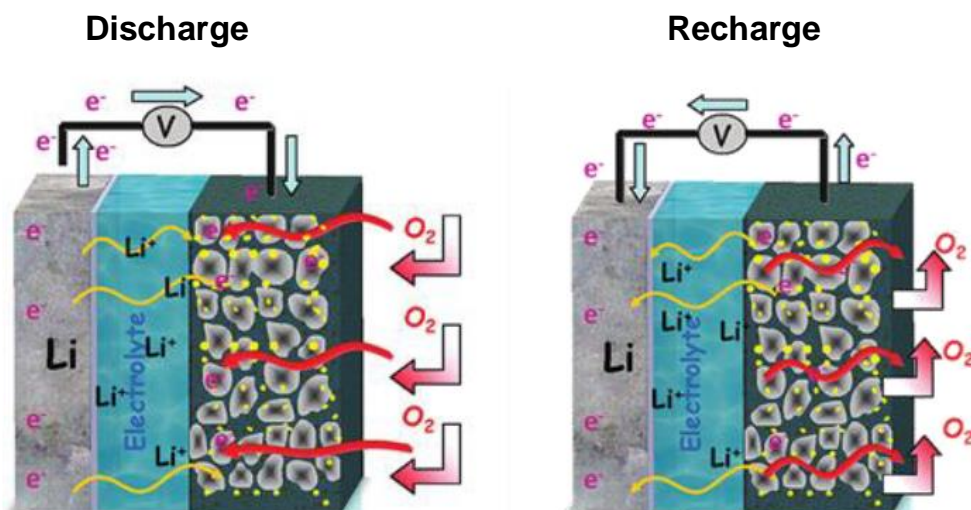
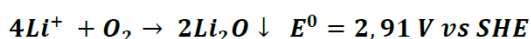
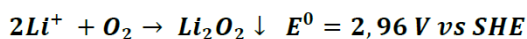
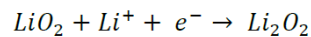
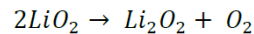
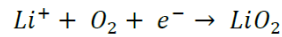


Figura 1. Schemi di funzionamento dell'accumulatore Li-Aria in scarica e ricarica

Durante la scarica, al polo positivo possono avvenire le reazioni qui sotto riportate insieme al loro potenziale normale reversibile.



Le prestazioni della cella sono fortemente influenzate dai prodotti generati al catodo durante i cicli. La 2a reazione, in cui viene generato Li_2O , non è la reazione più favorevole a causa della sua bassa reversibilità che rende difficile il ritorno a Li^+ e O_2 durante la ricarica mentre il prodotto rimasto passiva la superficie dell'elettrodo. Li_2O_2 è il prodotto di scarica ideale, ma questa reazione non ha un meccanismo semplice e la formazione del perossido può avvenire solo attraverso una serie di passaggi, come mostrato nelle reazioni seguenti:



Il meccanismo complesso della reazione la rende lenta con un notevole valore di sovratensione che fa sì che il gap di potenziale tra la carica e la scarica a corrente costante sia maggiore di 1 V [4-8].

In questi sistemi i catalizzatori giocano un ruolo chiave aumentando la velocità della riduzione dell'ossigeno (oxygen reduction reaction ORR) durante la scarica e della evoluzione di ossigeno (oxygen evolution reaction OER) durante la ricarica attraverso la riduzione del gap di potenziale carica - scarica.

Un'altra criticità del sistema riguarda la sostanza legante. Il difluoruro di polivinilidene polimero (PvDF), generalmente usato in questi elettrodi a pasta, reagisce con l'elettrolita durante la ciclazione subendo una deidrofluorurazione che porta alla formazione di H_2O_2 e LiF(s) [9-12]. L'acqua ossigenata può portare alla formazione di LiOH(s) . Questi indesiderati prodotti di reazione si accumulano anch'essi al polo positivo e ne bloccano l'entrata dei pori compromettendo l'efficienza e la durata della batteria.

In questo progetto ci si è proposti di studiare l'azione di alcuni tipi di catalizzatori (Co_3O_4 , MnO_2) sul comportamento elettrochimico della cella Li-Aria. Le prove sono state condotte in presenza sia del binder standard PvDF sia di un materiale con buone proprietà leganti che non presenta decomposizione come il Nafion litiato (Li-Nafion).

2 Influenza di catalizzatori e leganti diversi sul comportamento di celle Li-aria

Sono state assemblate celle Li-aria con elettrodi positivi senza catalizzatore e con MnO_2 oppure Co_3O_4 come catalizzatori usando come legante PvDF o Nafion litiato (Li-Nafion) e si è fatto lo studio comparato del comportamento elettrochimico.

2.1 Procedura di preparazione della materia attiva dell'elettrodo positivo

Si sono pesate e miscelate diverse proporzioni di legante (PvDF o Li-Nafion), carbonio e eventuale catalizzatore. Sono state quindi aggiunte alcune gocce di 1-metil-2-pirrolidinone (NMP) e la sospensione è stata mantenuta sotto agitazione per 4 ore per assicurare una buona omogeneità. Una volta preparate, le miscele sono state poste su un carbon paper GDL (Gas Diffusion Layer) (SIGRACET GDL-24BA, SGL Technologies). Il GDL utilizzato è un substrato idrofobo con il 5% in peso di filler PTFE. È caratterizzato da alta conducibilità elettrica, buona porosità e permeabilità all'aria. La materia attiva è stata disposta utilizzando una lama micrometrica, che consente di formare pellicole sottili e uniformi ($\approx 300\mu\text{m}$). Le stese sono state essiccate a 55°C per evaporare il solvente NMP e quindi i catodi sono stati tagliati con un'area di $2,54\text{ cm}^2$ usando un perforatore a forma di disco (El-Cut EL-Cell GmbH), che consente di ottenere un taglio di alta precisione di 18 mm diametro. I catodi preparati sono stati essiccati sotto vuoto a 120°C per 6 ore prima di essere utilizzati nelle celle Li- O_2 . Una rappresentazione schematica della preparazione dell'elettrodo positivo è mostrata in Fig. 2.

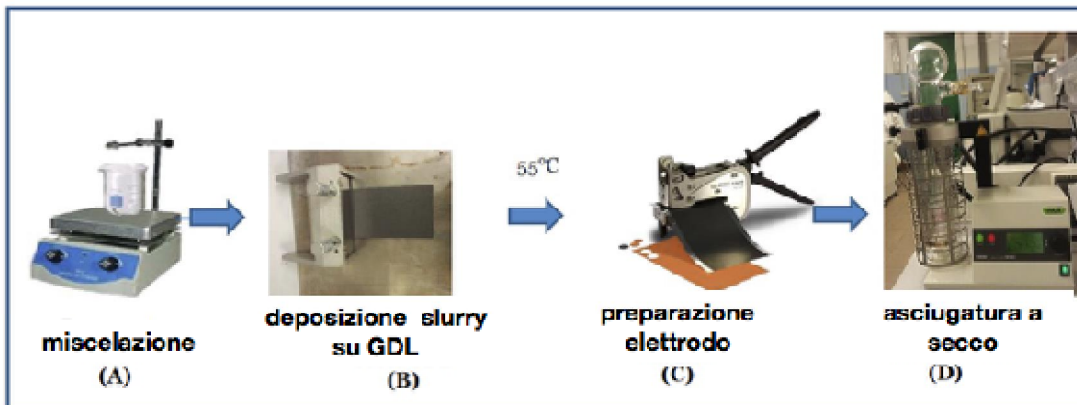


Figura 2. Stadi di preparazione della materia attiva positiva.

L'elettrodo positivo, elettrodo di lavoro, è stato testato con una lamina di litio come contro elettrodo (disco di 18 mm di diametro, 0,2 mm di spessore, Chemetall S.L.). I separatori in fibra di vetro (dischi di 18 mm di diametro, 0,65 mm di spessore, ECC1-01-0012-A / L) sono stati immersi nell'elettrolita, una soluzione 0,5 M di LiClO_4 in TEGDME.

Le celle sono state assemblate in un glovebox saturata con Ar (Mbraun Labstar), in condizioni di umidità e ossigeno inferiori a 1ppm. La cella elettrochimica utilizzata era ECC-Air (EL-Cell, GmbH), questa cella ha aperture che consentono all'ossigeno di entrare e uscire attraverso il catodo. La Figura 3 mostra la glovebox utilizzata per l'assemblaggio della cella, la configurazione e l'assemblaggio interno di una cella Li-O_2 usata. L'area geometrica delle celle è $2,54 \text{ cm}^2$.

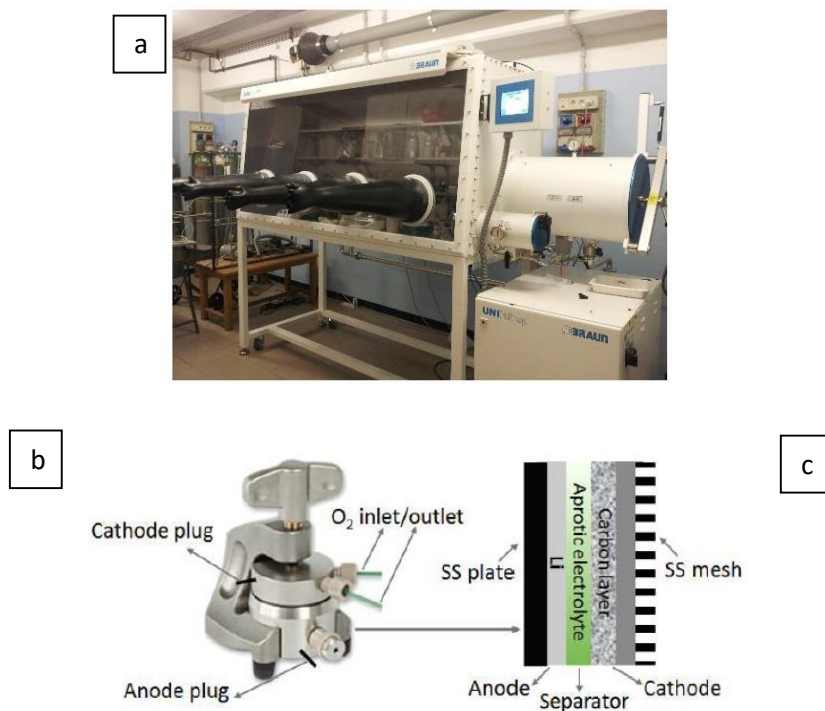


Figura 3. a) Immagine della Glove box usata per l'assemblaggio e disassemblaggio delle celle; b) cella di test tipo ELCELL; c) schema di composizione dell'elettrodo positivo.

Le prove galvanostatiche di ciclaggio sono state effettuate utilizzando un ciclatore per batterie Arbin BT-2000. Prima di ogni misurazione, le celle venivano mantenute a circuito aperto per 6 ore, sotto un flusso costante di ossigeno per consentire un'adeguata saturazione del sistema (flusso di O₂ di 3,5 ml / min). I cicli sono stati condotti nell'intervallo di potenziale tra 2,25 V (fine scarica) e 4,4 V (fine carica) rispetto all'elettrodo Li⁺ / Li, imponendo una corrente fissa di 0,1 mA cm⁻². Questo tipo di cella si presenta carica dopo l'assemblaggio per cui il primo step del ciclo di test è la scarica a cui segue la ricarica. In questo caso dai dati di capacità si può ottenere la efficienza alla ricarica: Capacità in ricarica/capacità in scarica.

2.2 Comportamento elettrochimico di una cella con elettrodo positivo senza catalizzatore

Sono stati effettuati test elettrochimici sull'elettrodo positivo senza catalizzatore (80% di carbonio Csw e 20% di legante) sia con legante PVdF che con legante Li-Nafion. I risultati ottenuti hanno permesso di mettere in evidenza la influenza dei due diversi binder nel caso dell'elettrodo positivo senza catalizzatore. Questi dati inoltre sono stati presi come riferimento per lo studio comparativo dei catalizzatori presi in esame. Le curve di scarica e ricarica per il campione senza catalizzatore sono riportate nelle Figure 5 e 6 mentre i dati di capacità sono mostrati in tabella 2. Risulta evidente dalle curve che la ricarica successiva alla prima scarica è molto diversa nei due casi, essendo praticamente inesistente nel caso in cui è presente PVdF. I dati della tabella 2 confermano questa osservazione. La scarica al contrario appare simile nei due casi.

Questi risultati indicano che esiste una precisa influenza del legante utilizzato all'elettrodo positivo sul comportamento elettrochimico della cella. La difficile ricarica ottenuta con il PVdF può probabilmente essere associata alla decomposizione del legante per interazione con l'elettrolita. Come conseguenza le caratteristiche morfologiche e di coesione della superficie dell'elettrodo cambiano (essendo state modificate le proprietà del legante) in modo tale da diminuire la conduttività della superficie, fenomeno che si ripercuote sul processo successivo di ricarica che avviene ad un potenziale maggiore. Nel caso del legante Li-Nafion, non avvenendo reazioni che modificano negativamente le proprietà dei materiali il processo di ricarica avviene con maggiore efficienza.

2.3 Ottimizzazione della percentuale di catalizzatore

Il primo obiettivo è stato quello di determinare in quale percentuale i catalizzatori fossero più efficaci. A tale scopo, sono state preparate miscele omogenee dei diversi componenti per l'elettrodo positivo, corrispondenti al carbon acetylene black (Shawinigan Black AB50, Chevron Corp., USA, indicato come Csw), al catalizzatore e al legante, dove la percentuale di legante è stata mantenuta fissa (20%). Per questo studio sono stati usati PVdF e Li - Nafion come leganti. Le proporzioni utilizzate in funzione della massa dei diversi componenti catodici sono descritte in Tabella 1.

Tabella 1 Composizioni degli elettrodi positivo con catalizzatore. La percentuale del legante è costante in tutti i casi (20%).

PVdF (20%)		Nafion (20%)	
catalizzatore (%)	carbone (%)	catalizzatore (%)	carbone (%)
10	70	10	70
20	60	20	60
30	50	30	50

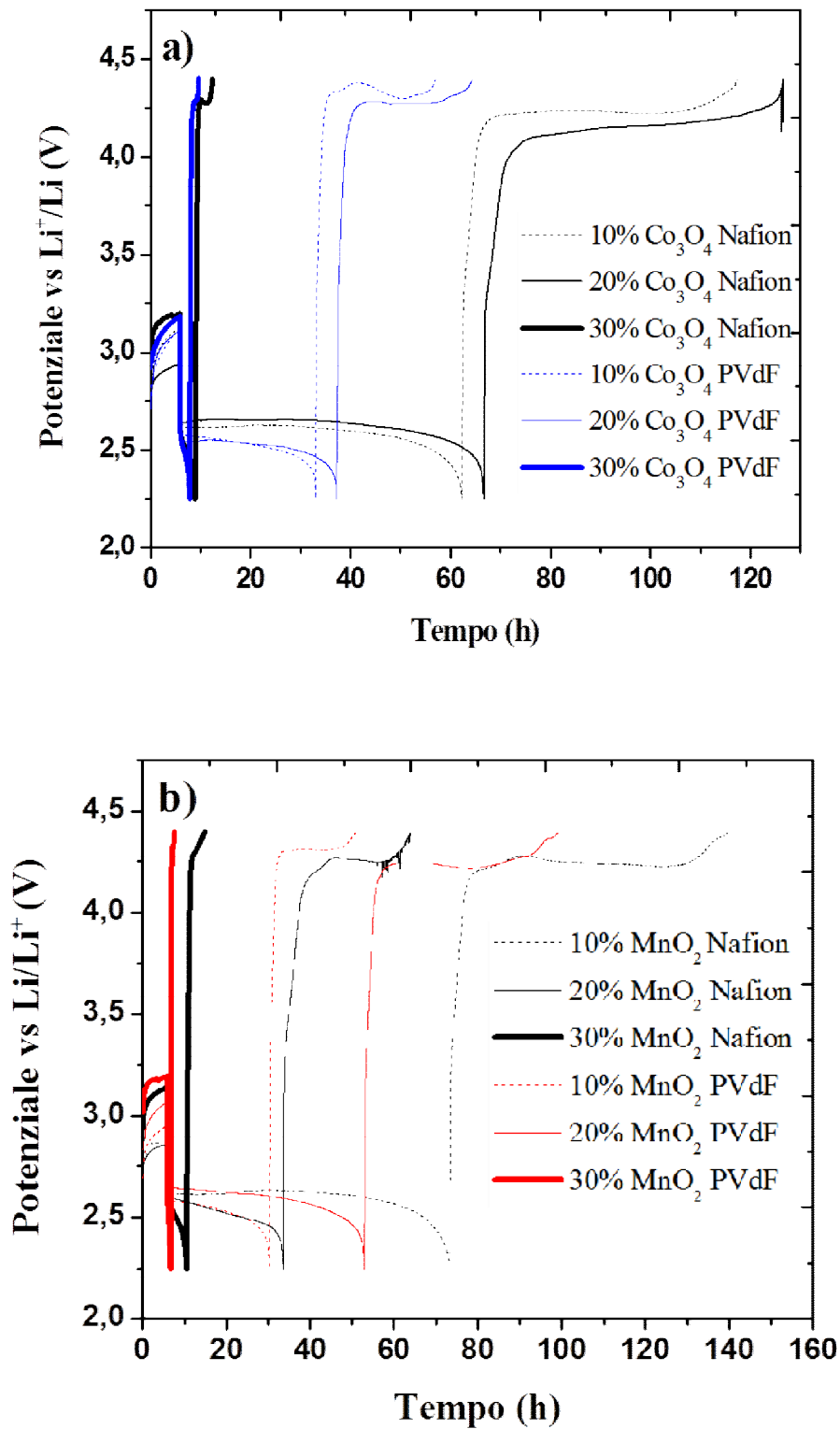


Figura 4. Profili del potenziale di cella per il primo ciclo scarica – carica galvanostatica. a) per varie percentuali di Co₃O₄ con PVdF e Li-Nafion come binder; b) per varie percentuali di MnO₂ con PVdF e Li-Nafion come binder.

L'andamento dei potenziali di cella nel tempo durante la scarica e la successiva ricarica galvanostatica per differenti composizioni della materia attiva positiva sono mostrati in Figura 4. Nel caso del catalizzatore Co_3O_4 (Fig. 4a) le prestazioni hanno un massimo per il 20 % ed un calo drammatico per il 30% sia con PVdF che con Li - Nafion. Anche per MnO_2 , Fig. 4b, una quantità di catalizzatore maggiore del 20% porta a un peggioramento del comportamento elettrochimico, Si nota tuttavia una differenza: il migliore risultato è stato ottenuto con il 20%, in tutti i casi tranne che per il NAFION dove il massimo è per una percentuale di catalizzatore del 10% .

L'esame approfondito dei test elettrochimici è stato condotto per le composizioni che hanno dato le capacità massime riferite alla massa di materia attiva. I dati sono raccolti in Tabella 2, Figure 5 e 6 e Tabella 3.

2.4 influenza del binder sull'elettrodo positivo catalizzato

Nelle celle con elettrodo positivo catalizzato e PvDF come legante la capacità è leggermente minore del caso senza catalizzatore ma la efficienza in ricarica è buona e molto buona nel caso del MnO_2 , Tab. 2. Dalla Figura 5 e dalla tabella 3 , inoltre, risulta che Co_3O_4 presenta in scarica un arresto a potenziale basso e un ΔV alto non manifestando quindi alcuna influenza positiva sul comportamento della cella. MnO_2 mostra invece un certo effetto presentando il più alto potenziale in scarica e un valore alto in ricarica con un gap di 1.5 V, il più basso in assoluto.

Questi risultati permettono di affermare che i catalizzatori contrastano l'effetto negativo della decomposizione del PVDF. Ciò risulta evidente dall'esame puntuale dei risultati della cella con il catodo senza catalizzatore e in presenza di PVDF come binder. E' vero che essa presenta la più alta capacità in scarica, tab. 2 ma la corrispondente ricarica è molto limitata. In Tab. 3 e Fig 5 si conferma il comportamento insoddisfacente del campione senza catalizzatore che presenta un basso valore di potenziale in scarica e non ne presenta nessuno in ricarica a potenziali minori di 4.4.

Nel caso della presenza del Nafion come binder Dai dati di tabella 2 si possono ordinare i catalizzatori per capacità in scarica crescente come segue: CSW (senza catalizzatore) = PcCo < MnO_2 < Co_3O_4 . Per la scarica l'ordine è: CSW < PcCo < MnO_2 < Co_3O_4 . La cella con Co_3O_4 come catalizzatore è quella che ha mostrato i più alti valori di capacità in carica e scarica. Il paragone con i dati relativi al catodo con NAFION ma senza catalizzatore indica che l'influenza del catalizzatore consiste nell'aumentare la capacità delle celle in scarica e carica nel caso di Co_3O_4 and MnO_2 .

L'efficienza alla ricarica è maggiore per i catodi con catalizzatore e ciò si spiega con il fatto che senza un catalizzatore la ricarica è molto più limitata (2579mAh / g).

La Figura 6 mostra i profili di potenziale al primo ciclo per i catodi (legante Nafion) con la percentuale di catalizzatore che ha dato il risultato migliore. In Tab. 3 sono riportati i valori degli arresti e dei gap di potenziale carica-scarica. Questi dati mostrano che i catalizzatori agiscono sulla differenza tra i potenziali di scarica e ricarica riducendone il valore: ciò avviene perché i catalizzatori intervengono sulla entità della sovratensione, diminuendola di modo che il potenziale di scarica aumenta (di circa 0.1V) e il potenziale di ricarica diminuisce (di circa 0.15V). Questa variazione sul potenziale di scarica ha come conseguenza che il potenziale di fine carica si raggiunge dopo un intervallo più lungo cioè si ottiene una capacità maggiore.

Per quanto riguarda l'intensità dell'effetto dei singoli catalizzatori, MnO_2 e Co_3O_4 hanno una influenza quantitativamente simile, leggermente superiore per il Co_3O_4 in scarica e inversamente per la ricarica, in accordo con i valori di capacità ottenuti.

Tabella 2. Dati di capacità ed efficienza alla ricarica della prima ciclazione galvanostatica per le celle con elettrodo positivo senza e con catalizzatore, con PVdF o Li – Nafion come binder.

catodo	OCV (V)	capacità in scarica (mAh/g)	capacità in scarica (mAh/g)	Efficienza %
CSW/PVdF	2.90	6350	370	5.8
CSW/Nafion	3.04	3175	2579	81
20% Co3O4/PVdf	3.10	4101	3571	87
20% Co3O4/Nafion	2.94	4120	4053	98
20% MnO2/PVdf	3.07	5154	5036	98
10% MnO2/Nafion	2.87	3487	3435	99

Tabella 3 Valori dei potenziali degli arresti in scarica e ricarica al primo ciclo per celle con elettrodo positivo catalizzato e non e con PvdF e Li – Nafion come leganti.

catodo	Vscarica	Vricarica	ΔV
CSW/PVdF	2.6	--	
CSW/Nafion	2.4	4.3	1.9
20% Co3O4/PVdf	2.5	4.3	1.8
20% Co3O4/Nafion	2.6	4.2	1.6
20% MnO2/PVdf	2.6	4.2	1.6
10% MnO2/Nafion	2.6	4.2	1.6

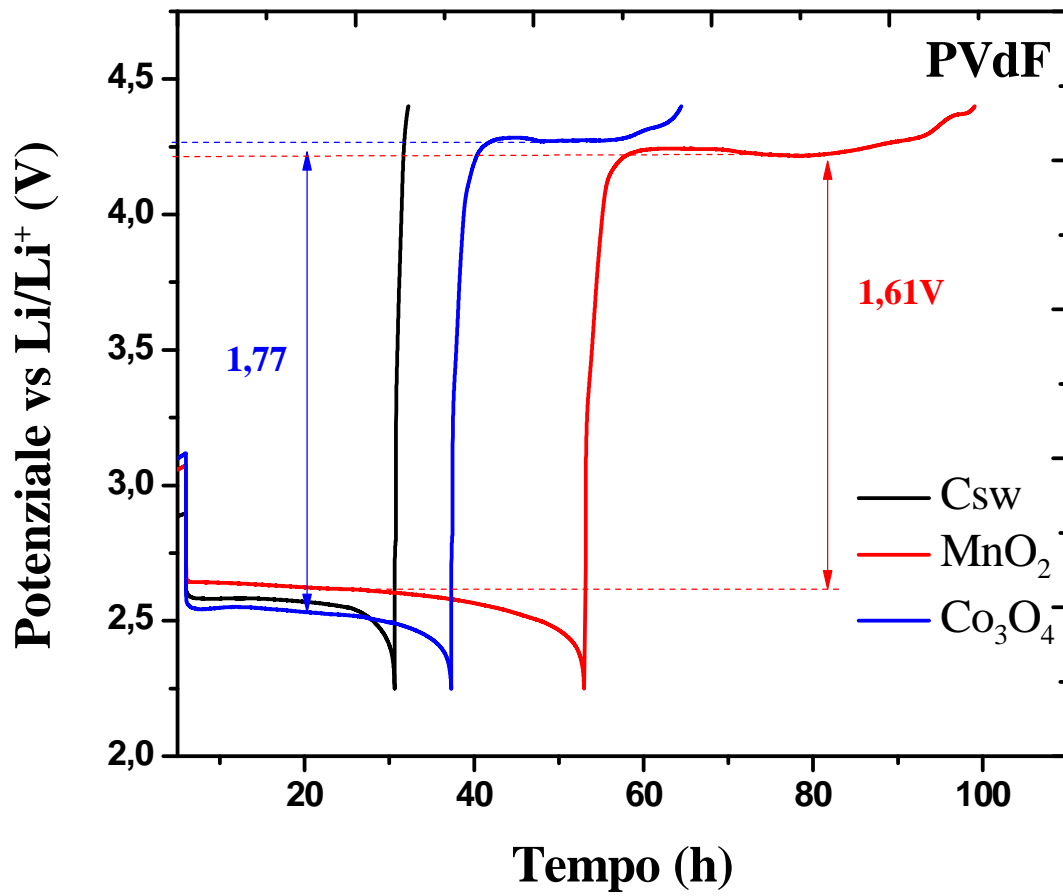


Figura 5. Curve voltammetriche del primo ciclo di scarica – ricarica per celle Li-Aria con elettrodo positivo con e senza catalizzatore e PVdF come legante.

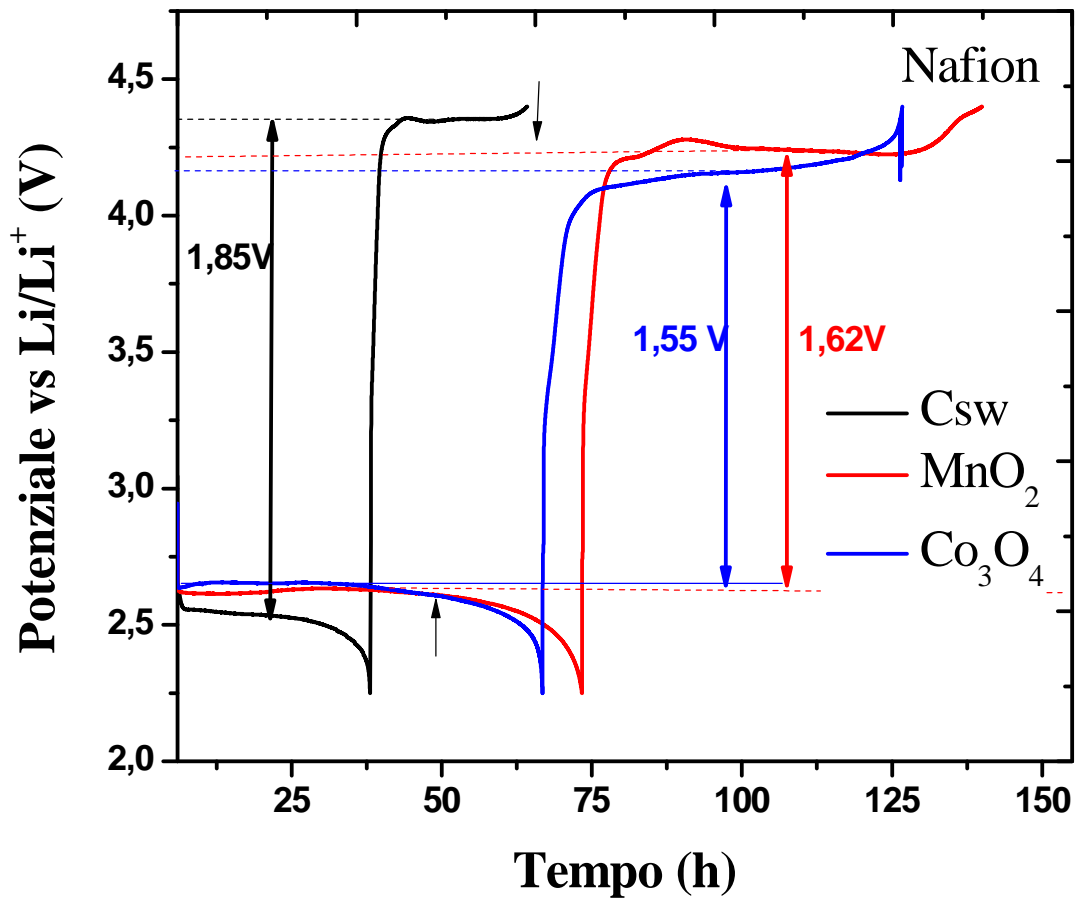


Figura 6. Curve voltammetriche del primo ciclo di scarica – ricarica per celle Li-Aria con elettrodo positivo con e senza catalizzatore e Li - Nafion come legante.

2.5 Caratterizzazione morfologica della superficie degli elettrodi dopo la prima scarica

Le prestazioni dei catodi presi in esame possono essere correlate con la morfologia dei prodotti di reazione in scarica e ricarica. Molti autori hanno osservato che le proprietà strutturali del Li_2O_2 prodotto in scarica influenzano il comportamento dell'elettrodo. Gallant et Al. [13], ad esempio, hanno eseguito uno studio comparato delle caratteristiche delle curve di scarica in cui si produce Li_2O_2 in forma di grani e di toroidi, Figura 13. Gli Autori hanno trovato che la curva scarica nel primo caso presenta una pendenza maggiore che nel secondo caso (toroidi) dove si ha in pratica un vero pailler. Inoltre, il potenziale alla fine della scarica, in corrispondenza agli ultimi 100-150 mAh/g di capacità è probabilmente correlato con la formazione di quantità limitate di Li_2CO_3 alla superficie del carbone.

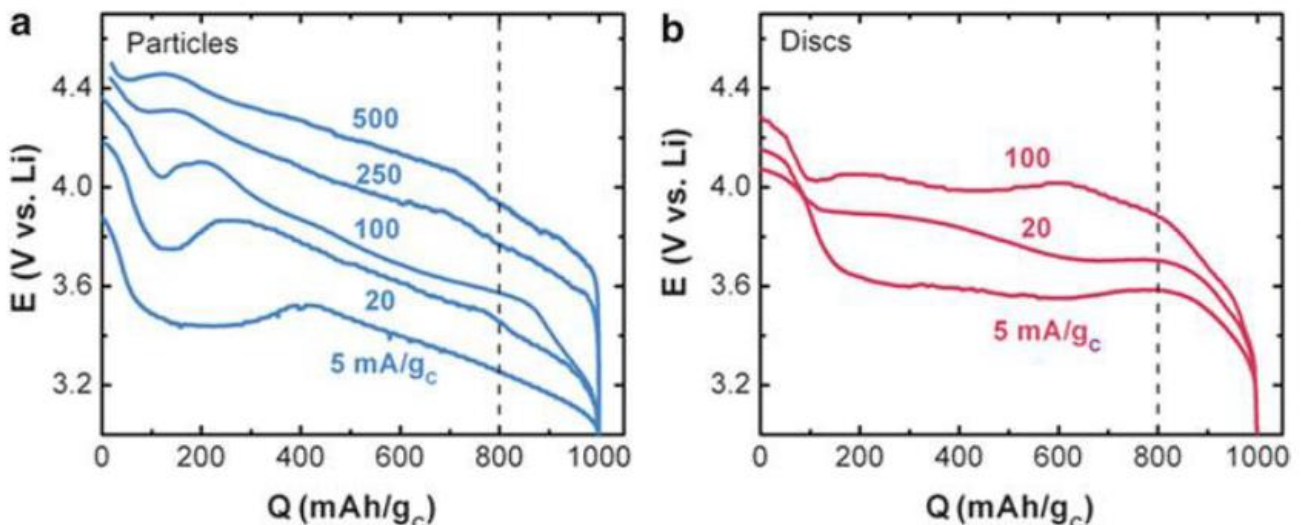


Figura 7. Profili di scarica di a) particelle di Li_2O_2 e b) toroidi di Li_2O_2 scaricati a 2.76V. Immagine da riferimento 13.

In effetti i prodotti delle reazioni al catodo si possono formare durante la scarica con diverse morfologie, ad es. particelle sferiche, toroidi, particelle elongate, pacchetti di lamine nanometriche, particelle sferiche porose pur non cambiando le sostanze (soprattutto Li_2O_2)[14].

Per studiare la possibile influenza dei binders Nafion e PVdf sulle caratteristiche dell'elettrodo dopo la scarica la superficie dei catodi delle celle testate sono stati sottoposti ad osservazione con la tecnica Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM, JEOLJSM-6700F) fino a 50K ingrandimenti. Le Figure 8 e 9 riportano le immagini FESEM per varie superfici catodiche. E' facile vedere una grande varietà di morfologie, in pratica tutti i campioni presentano una diversa situazione superficiale: l'elettrodo positivo con Co_3O_4 e PVdf presenta delle strutture toroidali, la superficie del catodo con lo stesso catalizzatore ma Li-Nafion come binder presenta granuli aghiformi. E il catalizzatore è MnO_2 abbiamo una morfologia a pacchetti di lamine nel caso di PVdf binder e a granuli stratificati nel caso di Li-Nafion. Questi risultati sono ancora più inaspettati se teniamo conto che gli esami a Raggi X della superficie dei campioni hanno messo in evidenza la presenza degli stessi prodotti di riduzione. Appare chiaro quindi che non si può discernere alcuna influenza del tipo di catalizzatore o del tipo di binder sulla morfologia dell'elettrodo scaricato.

Un possibile punto di partenza potrebbe essere il considerare che nelle prove la corrente è costante in riferimento alla superficie geometrica mentre, a seconda delle caratteristiche della superficie elettrodica, la corrente reale può variare grandemente e di conseguenza anche l'aspetto morfologico della superficie dell'elettrodo scaricato.

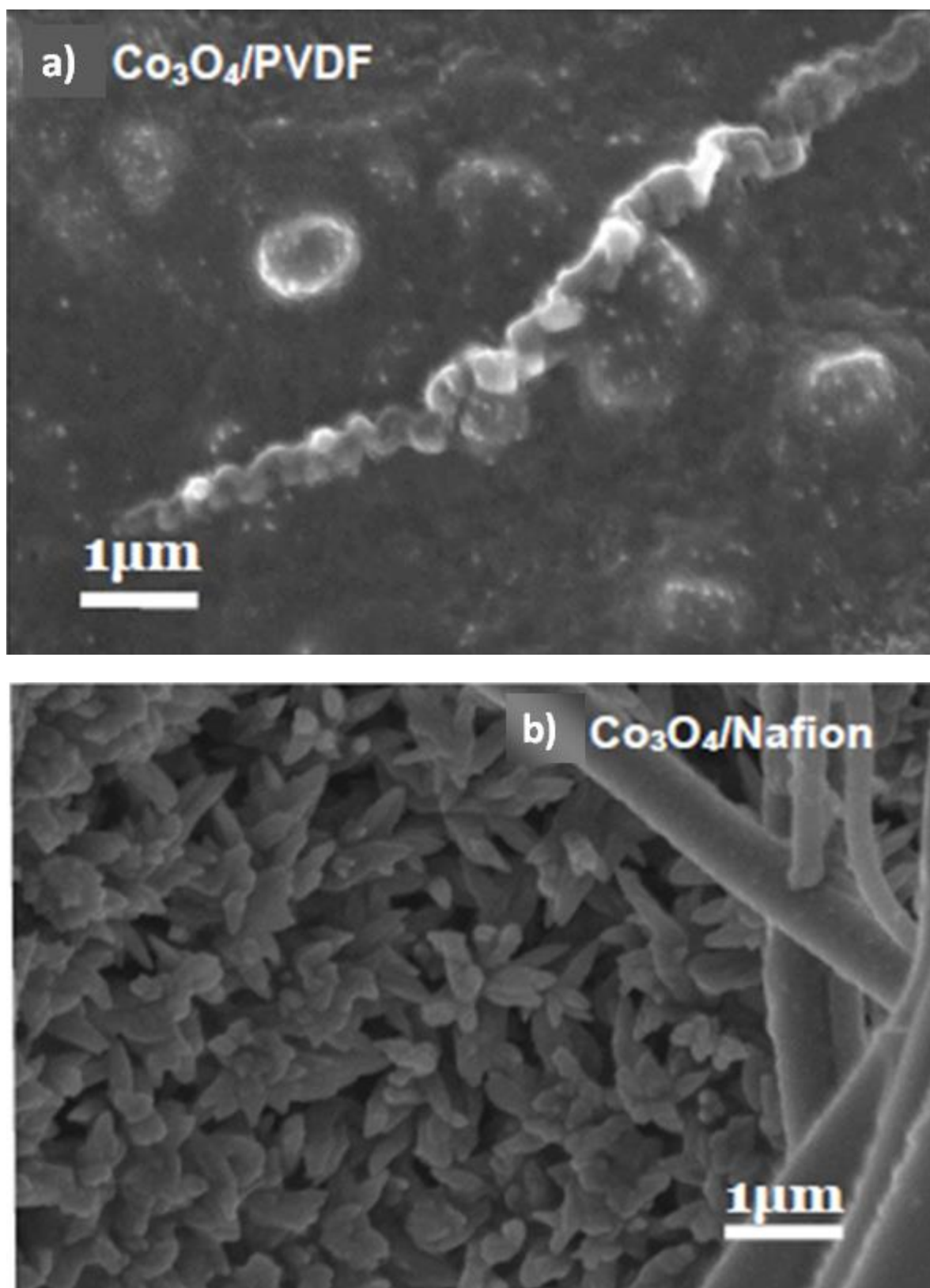


Figura 8. Immagini FESEM delle superfici catodiche dopo la scarica. a) catodo catalizzato con Co₃O₄ e PVdF come legante; b) catodo catalizzato con Co₃O₄ e Li-Nafion come legante.

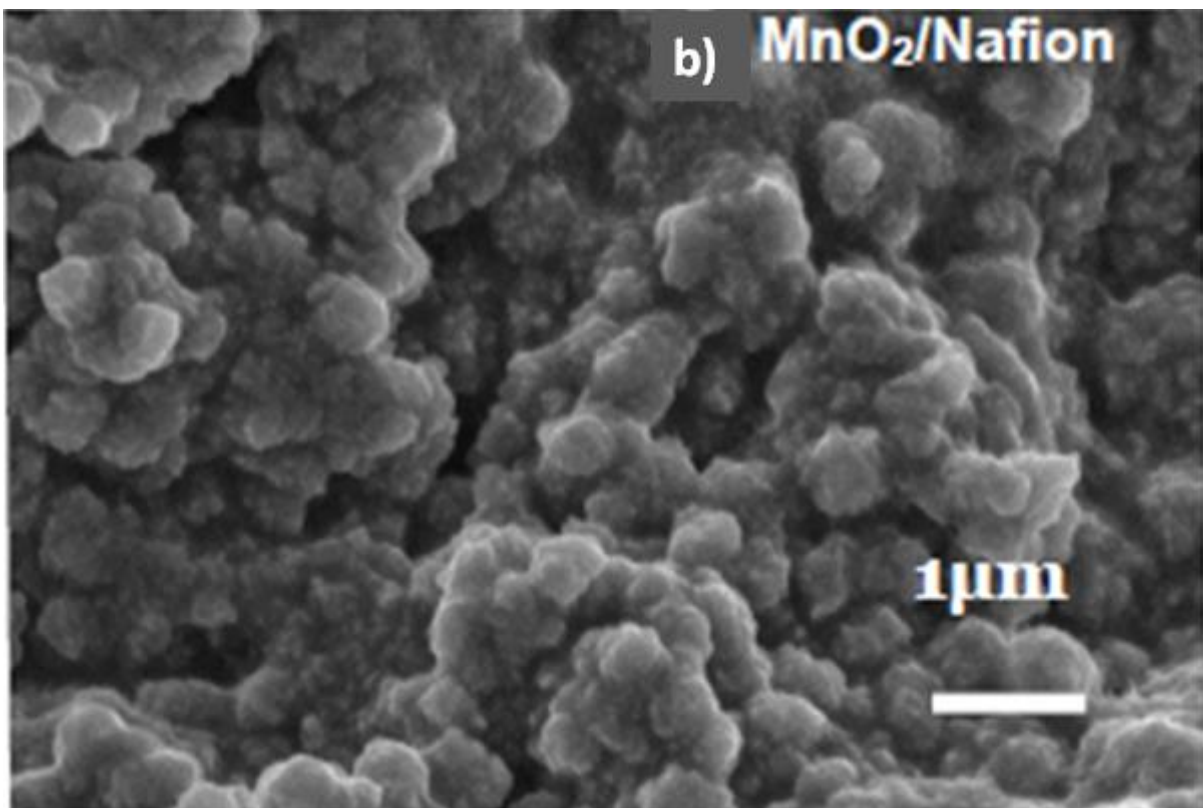
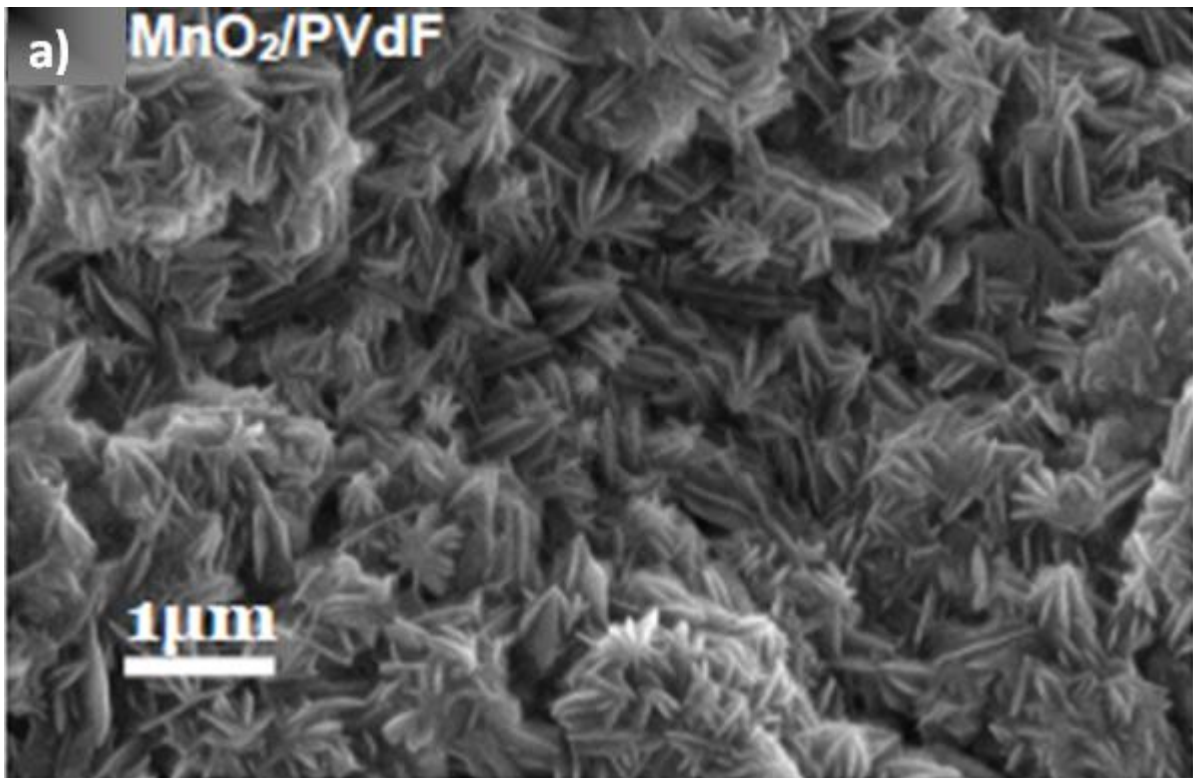


Figura 9. Immagini FESEM delle superfici catodiche dopo la scarica. a) catodo catalizzato con MnO₂ e PVdF come legante; b) catodo catalizzato con MnO₂ e Li-Nafion come legante.

3 Conclusioni

Dai primi dati ottenuti e riportati nel presente rapporto si può concludere che:

- la variazione del legante ha un chiaro effetto sulle prestazioni elettrochimiche in assenza di catalizzatore.
- I catalizzatori presi in esame esercitano la loro influenza in modo ottimale quando presenti tra il 10 e il 20 %
- I due catalizzatori presi in esame diminuiscono il gap di potenziale tra gli step di carica e scarica e migliorano l'efficienza alla ricarica. Non c'è una grande differenza tra l'influenza esercitata da Co_3O_4 e MnO_2 .
- In presenza di catalizzatori, grazie alla loro influenza positiva, la differenza di comportamento tra i due tipi di binder testati è più sfumata, in tutti i casi comunque. La presenza del Li-Nafion come legante ha assicurato le prestazioni migliori.

Resta molto da fare dal punto sperimentale per ottimizzare gli effetti dei catalizzatori e per esaminare se la loro azione positiva permette di migliorare le prestazioni della cella anche per quanto riguarda la durata della vita operativa.

Un aspetto particolarmente interessante riguarda la relazione tra morfologia dell'elettrodo dopo la scarica, azione del catalizzatore ed effetto del binder.

4 Riferimenti bibliografici

1. Zhang, L. L.; Wang, Z. L.; Xu, D.; Zhang, X. B.; Wang, L. M., The development and challenges of rechargeable non-aqueous lithium-air batteries. *International Journal of Smart and Nano Materials* 2013, 4 (1), 27-46.
2. Akhtar, N.; Akhtar, W., Prospects, challenges, and latest developments in lithium-air batteries. *International Journal of Energy Research* 2015, 39 (3), 303-316.
3. Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W., Lithium - Air Battery: Promise and Challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2010, 1 (14), 2193-2203.
4. Trahey, L.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Kang, S. H.; Hardwick, L. J.; Freunberger, S. A.; Bruce, P. G.; Thackeray, M. M., Activated Lithium-Metal-Oxides as Catalytic Electrodes for Li-O₂ Cells. *Electrochemical and Solid State Letters* 2011, 14 (5), A64-A66.
5. Tan, P.; Wei, Z. H.; Shyy, W.; Zhao, T. S., Prediction of the theoretical capacity of non-aqueous lithium-air batteries. *Applied Energy* 2013, 109, 275-282.
6. 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. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (6), 2902-2905.
7. Geng, D. S.; Ding, N.; Hor, T. S. A.; Chien, S. W.; Liu, Z. L.; Wu, D.; Sun, X. L.; Zong, Y., From Lithium-Oxygen to Lithium-Air Batteries: Challenges and Opportunities. *Advanced Energy Materials* 2016, 6 (9).
8. 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. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (6), 2902-2905.

9. Amanchukwu, C. V.; Harding, J. R.; Shao-Horn, Y.; Hammond, P. T., Understanding the Chemical Stability of Polymers for Lithium-Air Batteries. *Chemistry of Materials* 2015, 27 (2), 550-561.
10. Guo, Z.; Dong, X.; Yuan, S.; Wang, Y.; Xia, Y., Humidity effect on electrochemical performance of Li-O₂ batteries. *Journal of Power Sources* 2014, 264, 1-7.
11. Zhang, T.; Zhou, H., A reversible long-life lithium-air battery in ambient air. 2013, 4, 1817.
12. Zeng, J.; Nair, J. R.; Francia, C.; Bodoardo, S.; Penazzi, N., Aprotic Li-O₂ cells: Gas diffusion layer (GDL) as catalyst free cathode and tetraglyme/LiClO₄ as electrolyte. *Solid State Ionics* 2014, 262, 160-164.
13. Gallant, B. M.; Kwabi, D. G.; Mitchell, R. R.; Zhou, J. G.; Thompson, C. V.; Shao-Horn, Y., Influence of Li₂O₂ morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in Li-O₂ batteries. *Energy & Environmental Science* 2013, 6 (8), 2518-2528.
14. Zeng, J.; Francia, C.; Amici, J.; Bodoardo, S.; Penazzi, N., A highly reversible Li-O₂ battery utilizing a mixed electrolyte and a cathode incorporating Co₃O₄. *Rsc Advances* 2015, 5 (101), 83056-83064.