

# 钯催化剂对锂空气电池氧析出和氧还原反应的催化机理的研究

谷峰<sup>1,2</sup>, 王有伟<sup>2</sup>, 郑智慧<sup>1,2</sup>, 刘建军<sup>2</sup>, 陆文聪<sup>1</sup>

(1. 上海大学 化学系, 上海 200444; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 锂空气电池以其超高的能量密度而备受关注, 然而充、放电过电位高等问题严重限制了其实际应用。金属钯作为催化剂可降低锂空气电池的充、放电过电位, 但其充、放电反应催化机制尚不完善。本研究运用第一原理计算方法, 建立了钯/氧气/过氧化锂(Pd/O<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)的三相界面催化模型, 从微观角度揭示钯催化剂在锂空气电池充、放电反应中的催化机制。研究表明, Pd/O基底通过促进Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在界面处的电荷转移提高自身对LiO<sub>2</sub>吸附作用, 从而加速放电产物在电极表面的形成, 有效降低了充电过电位0.43 V。

**关键词:** 钯催化剂; 过电位; 界面电荷转移; 第一原理

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Catalytic Mechanism of Palladium Catalyst for the Oxidation Reduction and Evolution Reaction of Lithium-air Battery

GU Feng<sup>1,2</sup>, WANG You-Wei<sup>2</sup>, ZHENG Zhi-Hui<sup>1,2</sup>, LIU Jian-Jun<sup>2</sup>, LU Wen-Cong<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Rechargeable lithium-oxygen (Li-O<sub>2</sub>) batteries have recently attracted great attention due to their superior energy storage density. However, its practical application is seriously limited by some problems such as high charging and discharging overpotential. Metal palladium as a catalyst can simultaneously reduce the charging and discharging overpotential in Li-O<sub>2</sub> batteries by enhancing catalytic activity of air electrode, but its catalytic mechanism is insufficient. Here, using first-principles calculations, a three-phase interface model which consists of Pd/O<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is constructed to explore the mechanism of charge and discharge reaction. The result indicates that the Pd/O substrate enhances its adsorption of LiO<sub>2</sub> by promoting charge transfer between substrate and Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, thereby accelerating discharge product formed on the electrode surface, and effectively reducing the charging overpotential by 0.43 V.

**Key words:** Li-O<sub>2</sub> batteries; Pd catalyst; overpotential; interfacial charge transfer; first-principles calculations

锂空气电池与传统的锂离子电池相比, 由于正极反应物的O<sub>2</sub>广泛存在于空气中, 降低了电池的总质量, 具有极高的能量密度而备受关注<sup>[1-6]</sup>。然而其充、放电动力学速率低, 导致充、放电过电位高、倍率性能低、

循环性能差等问题, 严重制约了其实际应用<sup>[3-5]</sup>。针对这一问题, 可以选用合适的异相催化剂材料提高反应速率, 但目前的催化剂材料只能单一地提高充电或放电过程的动力学速率。因此, 发展可以同时提高充、放

收稿日期: 2018-03-12; 收到修改稿日期: 2018-05-02

基金项目: 国家自然科学基金(51432010, 21573272); 上海市科学技术委员会项目(16DZ2260600)

National Natural Science Foundation of China (51432010, 21573272); Science and Technology Commission of Shanghai(16DZ2260600)

作者简介: 谷峰(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: fenggu@student.sic.ac.cn

通讯作者: 刘建军, 研究员. E-mail: jliu@mail.sic.ac.cn

电反应速率的双效高活性催化剂是未来研究的重点<sup>[7-9]</sup>。常见的催化剂体系主要包括过渡金属氧化物<sup>[10-12]</sup>、贵金属<sup>[1,13]</sup>、钙钛矿结构材料<sup>[9,14-16]</sup>等。过渡金属氧化物催化剂因制备过程简便、价格低廉、催化活性高而得到广泛关注,但大部分过渡金属氧化物存在电导率低并且氧还原反应催化活性差的问题,对锂空气电池的电化学性能提升有限<sup>[10-12]</sup>。钙钛矿复合催化剂材料在一定条件下的催化性能可满足对电化学性能提升的要求,但由于钙钛矿型复合物催化剂存在热稳定性差、孔隙率低和比面积小的问题,还需要进一步研究以满足商业生产的要求<sup>[9,14-16]</sup>。相比于过渡金属氧化物和钙钛矿结构材料,贵金属以其优异的电催化活性和结构稳定性引起了科研工作者的广泛关注。

Yang 等<sup>[17]</sup>通过旋转圆盘电极测定法测试了一系列贵金属对氧还原反应的催化活性(钌>铂>钼≈金>玻碳电极),并建立了氧吸附能对催化活性的“火山”关系,为锂空气电池催化剂的筛选指明了方向。Khalil Amine 等<sup>[18]</sup>通过原子沉积法将纳米尺寸的钌颗粒沉积到多孔结构的碳上,制作得到了正极材料,发现该电极作为锂空气电池的正极时,充、放电反应的性能都得到了很大提升。虽然实验研究表明钌金属可提升空气电极的催化活性,从而降低锂空气电池的充、放电过电位<sup>[11,18-19]</sup>,但缺少相关催化机理方面的研究。

本研究采用第一原理热力学计算方法,研究钌金属对锂空气电池充、放电反应的固-固界面催化机理,并深入分析界面电荷转移对催化活性的关系规律,从而揭示具有同时降低充、放电过电位的双效高活性催化剂的特征结构。

## 1 材料与方法

### 1.1 计算方法

采用 VASP<sup>[20-21]</sup>程序包计算体系的电子结构和总能量。交换关联函数选取广义梯度近似(Generalized-Gradient Approximation, GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)函数<sup>[22]</sup>。相关的计算参数设置如下:截断能为 450 eV,力收敛判据为 0.2 eV/nm 以及能量收敛判据为  $10^{-4}$  eV<sup>[23-24]</sup>。贵金属催化剂表面选取面心立方结构的 (111)表面,计算晶胞为 4 层原子厚度的贵金属层和平面的  $4 \times 4$  的超胞结构,K 点设置为  $(5 \times 5 \times 1)^{[25-26]}$ 。

利用第一原理热力学计算方法,将锂空气电池的充电过程描述如下:

$$\Delta G = E - E_0 + \Delta N_{\text{Li}}(\mu_{\text{Li}} - eU) + \Delta N_{\text{O}_2}\mu_{\text{O}_2} \quad (1)$$

其中,  $E_0$  和  $E$  表示反应前、后的总能,  $\Delta N_{\text{Li}}$  和  $\Delta N_{\text{O}_2}$  分别表示分解过程中锂离子和氧气的脱附数量,  $\mu_{\text{Li}}$  和  $\mu_{\text{O}_2}$  分别表示金属锂和氧气的化学势,  $U$  是外加电压。当任何一步中均满足  $\Delta G < 0$ , 反应可以进行, 对应的  $U$  即为

充电电压, 该计算方法与 Ceder 等<sup>[27]</sup>的计算方法一致。

氧原子吸附能的计算公式为:

$$E_b(\theta) = -\frac{1}{N_{\text{O}}} \left[ E_{\text{O/Pd(111)}} - E_{\text{Pd(111)}} - \frac{N_{\text{O}}}{2} E_{\text{O}_2} \right] \quad (2)$$

其中,  $E_b(\theta)$  表示 Pd(111)面上每个氧原子的平均吸附能,  $N_{\text{O}}$  表示吸附在 Pd(111)面上总的氧原子个数,  $E_{\text{O}_2}$ 、 $E_{\text{Pd(111)}}$  和  $E_{\text{O/Pd(111)}}$  分别表示一个氧气分子的能量、Pd(111)及其整个吸附基底的能量和 Pd(111)面上吸附一定数量氧原子后整个体系的能量。

$\text{Li}_2\text{O}_2$  分子吸附能的计算公式为:

$$E_a = -\frac{1}{N_{\text{Li}_2\text{O}_2} S} \left[ E_{\text{Li}_2\text{O}_2/(\text{Pd/O})} - E_{\text{Li}_2\text{O}_2} - E_{\text{Pd/O}} \right] \quad (3)$$

其中,  $E_a$  表示在 Pd/O 基底上每个  $\text{Li}_2\text{O}_2$  分子的平均吸附能,  $N_{\text{Li}_2\text{O}_2}$  表示吸附在 Pd/O 基底上总的  $\text{Li}_2\text{O}_2$  分子个数,  $S$  表示吸附在 Pd/O 基底上的  $\text{Li}_2\text{O}_2$  与 Pd/O 基底接触形成的界面面积,  $E_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ 、 $E_{\text{Pd/O}}$ 、 $E_{\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Pd/O}}$  分别表示一个  $\text{Li}_2\text{O}_2$  分子的能量、Pd/O 基底的能量和 Pd/O 基底上吸附一定数量的  $\text{Li}_2\text{O}_2$  分子后整个体系的能量。

### 1.2 模型构建

2015 年 Amine 等<sup>[18]</sup>通过 X 射线光电子能谱技术在负载钌金属纳米颗粒的碳电极上观测到了 PdO 和  $\text{PO}_2$ 。本研究基于他们的方法, 构造 Pd/O 的催化模型以模拟钌金属催化锂空气电池的充、放电过程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 构建三相界面模型(Pd/O<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

图 1(a)~(b)中表明单个氧原子在面心立方的钌金属表面上的三个吸附位点分别是 Fcc(F)、Top(T)以及 Hcp(H)位点<sup>[28-30]</sup>, 相关吸附能与覆盖率关系如图 1(c)所示。氧原子在低覆盖率下易于吸附在 Fcc 位点上, 表现在当覆盖率为 25%时, O 原子 Hcp 位点处的吸附能量要比 Fcc 位点处的吸附能高出 0.4 eV。在 Pd(111)上 4 种不同氧原子覆盖率  $\theta = N_{\text{O}}/N_{\text{Pd}}$  ( $\theta = 25\%$ , 50%, 75%, 100%), 可研究多重表面相互作用对平衡表面热力学的影响。由图 1 可知, 当覆盖率  $\theta = 100\%$ 时, Fcc、Hcp 和 Top 三个位点上每个氧原子吸附能分别为 0.72、0.40 和 0.31 eV, 表明 Pd(111)面 Fcc 位点上氧原子以 100% 的覆盖率是最稳定的, 该结果与 Scheffler 等<sup>[31]</sup>的结果一致, 表明本研究所建立的模型是合理的。

根据原位透射电子显微镜的观测结果, 锂空气电池的放电产物  $\text{Li}_2\text{O}_2$  沉积在多壁碳纳米管的管壁上, 表明锂空气电池充、放电过程是在正极/ $\text{Li}_2\text{O}_2$ /电解质的三相反应界面上发生的<sup>[17]</sup>。基于该结果, 本研究构建了纳米尺寸的  $\text{Li}_2\text{O}_2$  沉积在 Pd/O 表面上的固-固界面模型。

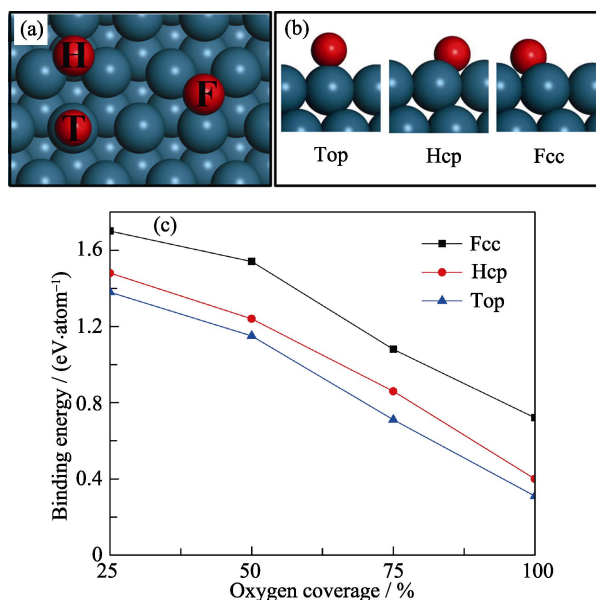


图 1 氧原子在 Pd(111) 面上 Fcc、Hcp 和 Top 位点的 (a) 俯视图和 (b) 侧视图, 以及 (c) 三个位点关于覆盖率的关系

Fig. 1 Fcc, Hcp and Top sites on the Pd (111) surface of oxygen atoms from (a) top view and (b) main view, and (c) relationship between three kinds of adsorption sites on the coverage rate

## 2.2 氧还原反应

非水体系的锂空气电池的氧还原反应主要包含两个步骤: (1) 氧气得到一个电子与溶液中的锂离子率先结合成超氧化锂,  $\text{Li}^+ + \text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{LiO}_2$ 。由于过氧化锂要比超氧化锂的稳定性要高, 故而超氧化锂只是一种中间产物; (2) 反应生成的超氧化锂接着与溶液中的锂离子进一步发生电化学反应生成过氧化锂,  $\text{Li}^+ + \text{LiO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ 。因此, 本工作对放电过程的研究主要集中在 Pd(111) 面对  $\text{Li}_2\text{O}_2$  形成的影响。根据公式(3)计算得到 Pd(111) 面对单个  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的吸附能为  $0.092 \text{ eV/nm}^2$ , 而在  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (1  $\bar{1}$  00) 面对单个  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的吸附能为  $0.123 \text{ eV/nm}^2$ , 并且当  $\text{Li}_2\text{O}_2$  吸附在 Pd/O 催化基底上时 O—O 键的键长为  $0.133 \text{ nm}$ , 而纯相  $\text{Li}_2\text{O}_2$  中 O—O 键的键长为  $0.150 \text{ nm}$ , 纯相  $\text{LiO}_2$  的键长为  $0.134 \text{ nm}$ , 这表明在 Pd/O 催化基底的界面处形成的是  $\text{LiO}_2$  而不是  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , 该结果与氧还原反应中反应步骤(1)是吻合的。这一结果表明 Pd/O 催化基底易于吸附电解液中的  $\text{O}_2$  形成  $\text{LiO}_2$ , 降低氧还原反应的能量势垒, 从而提高放电电压。

## 2.3 氧析出反应

锂空气电池的氧析出反应的本质是  $\text{Li}_2\text{O}_2$  分解为  $\text{Li}^+$  和  $\text{O}_2$ , 而  $\text{Li}_2\text{O}_2$  中的  $\text{Li}^+$  和  $\text{O}_2$  在三相界面模型 (Pd/O<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 可能的脱出路径有两种  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$  和  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}^+$ <sup>[27,32]</sup>。这两种反应路径对应的电压和结构演变分别如图 2(a)~(b) 所示。根据脱附势垒关系, 氧析出反应的反应路径为  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$ , 该结果被大量实验报导所证实<sup>[27]</sup>。计算其对应的充电电压为  $2.85 \text{ V}$ ,

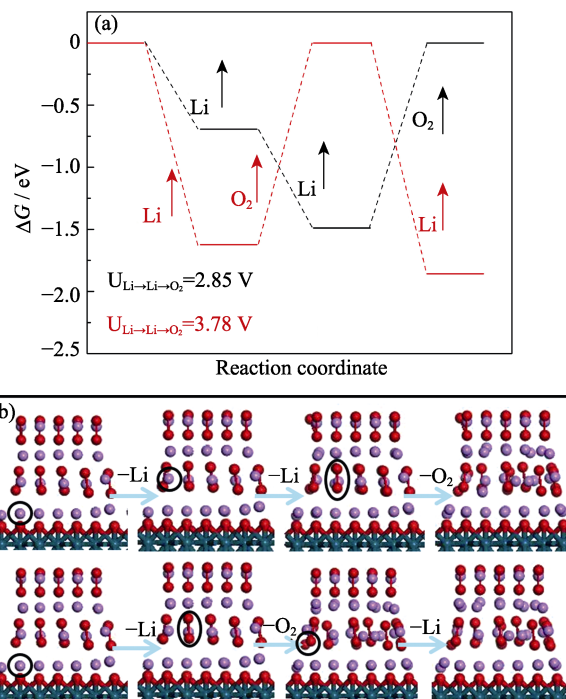


图 2 (a)  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$  和  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}^+$  两种不同路径的电压图和 (b)  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$  和  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}^+$  两种不同路径的对应结构示意图

Fig. 2 (a) Energy profiles of two different oxygen evolution reaction paths of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  for  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$  with charge voltage of  $2.85 \text{ V}$  (black line) and  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}^+$  with charge voltage of  $3.78 \text{ V}$  (red line); (b) Sketch maps of  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$  and  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}^+$  oxygen evolution reaction paths of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  with red ball indicating O, blue ball indicating Pd, and purple ball indicating Li

而纯相  $\text{Li}_2\text{O}_2$  沿反应路径  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$  计算得到的充电电压为  $3.28 \text{ V}$ , 即充电电压降低了  $0.43 \text{ V}$ , 表明钯金属对  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的分解有高催化活性。

## 2.4 催化反应机制

钯金属催化剂在降低锂空气电池的充、放电过电位上均有出色的表现。在氧还原反应中, 计算得到 Pd(111) 面对单个  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的吸附能为  $0.092 \text{ eV/nm}^2$ , 而在  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (1  $\bar{1}$  00) 面对单个  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的吸附能为  $0.123 \text{ eV/nm}^2$ 。本工作认为造成吸附能降低的主要原因是  $\text{Li}_2\text{O}_2$  中的电荷向 Pd/O 基底转移导致的。通过 Bader charge 电荷分析, 发现氧还原反应中 Pd/O 催化基底易于吸附电解液中的  $\text{O}_2$  形成  $\text{LiO}_2$ , 这主要是因为 Pd/O 基底得到了大量的电荷, 如图 3(a)~(b) 所示两个钯原子[图 3(a)中 3 和 4]平均得到了  $0.13$  个电荷, 两个氧原子[图 3(a)中 1 和 2]平均得到了  $0.14$  电荷。增强对  $\text{LiO}_2$  的吸附, 减小了  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的形成势垒, 从而放电电压升高, 放电过电位降低。

通过对比  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$  和  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}^+$  这两种反应路径的脱附势垒关系发现, 氧析出反应的反应路径为  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$ 。这主要是在  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$  中  $\text{O}_2$

的脱附势能为 1.49 eV, 小于  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}^+$  中在氧析出反应中  $\text{O}_2$  的脱附势能 1.62 eV。 $\text{Li}^+$  脱附时 Pd(111) 面上的两个氧原子[图 3(c)中 1 和 2]平均给出了 0.14 个电荷, 两个钯原子[图 3(c)中 3 和 4]平均给出了 0.10 个电荷, 如图 3(c)~(d)所示。催化基底在脱附  $\text{Li}^+$  时缺少的这部分电荷促进了电荷向外电路循环, 有效降低充电过电位 0.43 V。

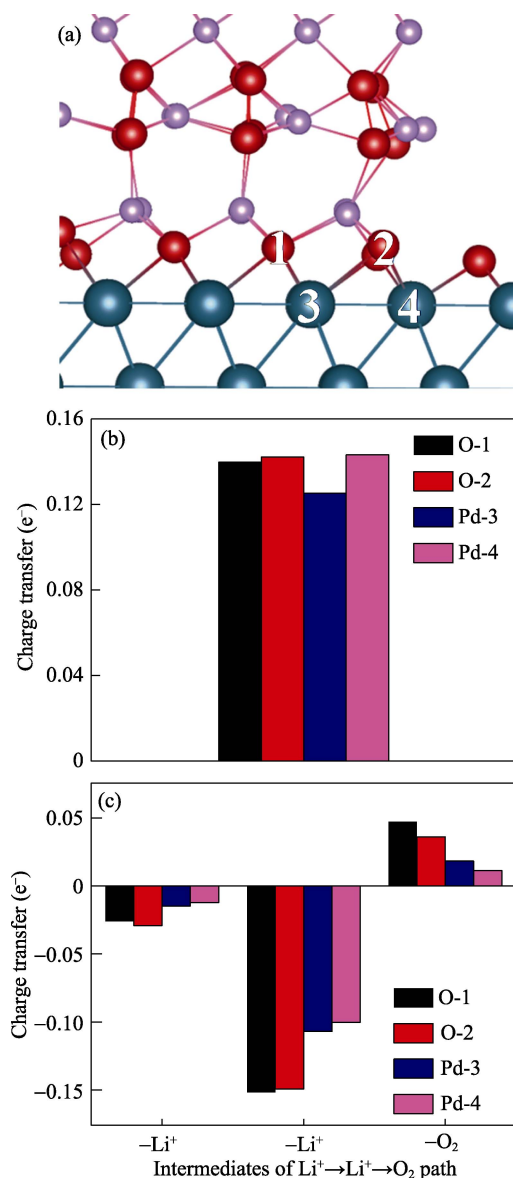


图 3 (a)三相界面 Pd/O<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的结构示意图、(b)在沉积 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后对应结构中的 O 和 Pd 得到的电荷量, 及(c)在充电反应路径为  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{O}_2$  下的电荷转移

Fig. 3 (a) Calculated structure of Pd(111)/ Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> interface with red ball indicating O, blue ball indicating Pd, and purple ball indicating Li; (b) Bader charge analysis of O and Pd with oxygen reduction reaction of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the calculated O atoms and Pd atoms in charge transfer analysis correspond to labeled O atoms and Pd atoms in figure (a); (c) Bader charge analysis of O and Pd with the oxygen evolution reaction of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the calculated O atoms and Pd atoms in charge transfer analysis correspond to labeled O atoms and Pd atoms in figure (a)

### 3 结论

本研究通过第一原理热力学计算, 揭示了钯金属对锂空气电池的氧气还原反应和氧气析出反应的催化机理。通过构建 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 Pd/O 基底的三相界面催化模型, 研究了氧化还原反应和氧析出反应的界面电荷转移, 分析了界面电荷转移对充、放电电压的关系规律。计算结果表明, 钯金属可以降低充电电压 0.43 V, 放电过程中 Pd/O 催化基底易于吸附电解液中的 O<sub>2</sub> 形成 LiO<sub>2</sub>。放电过程中 Pd/O 基底上得到了大量的电荷, 对 LiO<sub>2</sub> 的吸附增强, 减小了 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的形成势垒, 从而放电电压升高, 放电过电位降低。同时, 在充电反应过程中, Pd/O 催化基底则部分电荷的向外电路促进了电池的电路循环, 从而降低了充电电压。

### 参考文献:

- [1] PENG Z Q, FREUNBERGER S A, CHEN Y H, *et al.* A reversible and higher-rate LiO<sub>2</sub> battery. *Science*, 2012, **337**(6094): 563–566.
- [2] GIRISHKUMAR G, MCCLOSKEY B, LUNTZ A C, *et al.* Lithium-air battery: promise and challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, **1**(14): 2193–2203.
- [3] SHAO Y Y, DING F, XIAO J, *et al.* Making Li-air batteries rechargeable: material challenges. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(8): 987–1004.
- [4] LI F J, ZHANG T, ZHOU H S. Challenges of non-aqueous Li-O<sub>2</sub> batteries: electrolytes, catalysts, and anodes. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(4): 1125–1141.
- [5] CHRISTENSEN J, ALBERTUS P, SANCHEZ-CARRERA R S, *et al.* A critical review of Li/Air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **159**(2): R1–R30.
- [6] JUNG H G, HASSOUN J, PARK J B, *et al.* An improved high-performance lithium-air battery. *Nature Chemistry*, 2012, **4**(7): 579–585.
- [7] CHENG H, SCOTT K. Selection of oxygen reduction catalysts for rechargeable lithium-air batteries-metal or oxide? *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, **108**(1/2): 140–151.
- [8] WANG L, ZHAO X, LU Y H, *et al.* CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoparticles grown on graphene as bifunctional catalyst for lithium-air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, **158**(12): A1379–A1382.
- [9] YANG W, SALIM J, LI S A, *et al.* Perovskite Sr<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>CoO<sub>3-δ</sub> loaded with copper nanoparticles as a bifunctional catalyst for lithium-air batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(36): 18902–18907.
- [10] DEBART A, BAO J, ARMSTRONG G, *et al.* An O<sub>2</sub> cathode for rechargeable lithium batteries: the effect of a catalyst. *Journal of Power Sources*, 2007, **174**(2): 1177–1182.
- [11] DEBART A, PATERSON A J, BAO J, *et al.* α-MnO<sub>2</sub> nanowires: a catalyst for the O<sub>2</sub> electrode in rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47**(24): 4521–4524.
- [12] THAPA A K, SAIMEN K, ISHIHARA T. Pd/MnO<sub>2</sub> air electrode catalyst for rechargeable lithium/air battery. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2010, **13**(11): A165–A167.
- [13] LU Y C, XU Z C, GASTEIGER H A, *et al.* Platinum-gold nanoparticles: a highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries. *Journal of the American*

- chargeable lithium-air batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(35): 12170–12171.
- [14] LI P F, ZHANG J K, YU Q L, *et al.* One-dimensional porous  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$  nanotubes as a highly efficient electrocatalyst for rechargeable lithium-oxygen batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, **165**: 78–84.
- [15] KALUBARME R S, PARK G E, JUNG K N, *et al.*  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites as catalyst material for non-aqueous lithium-oxygen batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, **161**(6): A880–A889.
- [16] SUN N, LIU H X, YU Z Y, *et al.* The  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  perovskite catalyst for Li- $\text{O}_2$  battery. *Solid State Ionics*, 2014, **268**: 125–130.
- [17] ZHONG L, MITCHELL R R, LIU Y, *et al.* *In situ* transmission electron microscopy observations of electrochemical oxidation of  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . *Nano Letters*, 2013, **13**(5): 2209–2214.
- [18] LEI Y, LU J, LUO X, *et al.* Synthesis of porous carbon supported palladium nanoparticle catalysts by atomic layer deposition: application for rechargeable lithium- $\text{O}_2$  battery. *Nano Letters*, 2013, **13**(9): 4182–4189.
- [19] MA S, WU Y, WANG J, *et al.* Reversibility of noble metal-catalyzed aprotic Li- $\text{O}_2$  batteries. *Nano Letters*, 2015, **15**(12): 8084–8090.
- [20] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996, **6**(1): 15–50.
- [21] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54**(16): 11169–11186.
- [22] SETYAWAN W, CURTAROLO S. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools. *Computational Materials Science*, 2010, **49**(2): 299–312.
- [23] REUTER K, SCHEFFLER M. Composition, structure, and stability of  $\text{RuO}_2(110)$  as a function of oxygen pressure. *Physical Review B*, 2001, **65**(3): 035406–1–11.
- [24] REUTER K, SCHEFFLER M. Composition and structure of the  $\text{RuO}_2(110)$  surface in an  $\text{O}_2$  and CO environment: implications for the catalytic formation of  $\text{CO}_2$ . *Physical Review B*, 2003, **68**(4): 045407–1–11.
- [25] REUTER K, SCHEFFLER M. First-principles atomistic thermodynamics for oxidation catalysis: surface phase diagrams and catalytically interesting regions. *Physical Review Letters*, 2003, **90**(4): 046103–1–4.
- [26] ZHANG W, SMITH J R, WANG X G. Thermodynamics from *ab initio* computations. *Physical Review B*, 2004, **70**(2): 024103–1–8.
- [27] MO Y, ONG S P, CEDER G. First-principles study of the oxygen evolution reaction of lithium peroxide in the lithium-air battery. *Physical Review B*, 2011, **84**(20): 205446–1–9.
- [28] WEAVER J F, CHEN J J, GERRARD A L. Oxidation of Pt(111) by gas-phase oxygen atoms. *Surface Science*, 2005, **592**(1/2/3): 83–103.
- [29] PHATAK A A, DELGASS W N, RIBEIRO F H, *et al.* Density functional theory comparison of water dissociation steps on Cu, Au, Ni, Pd, and Pt. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(17): 7269–7276.
- [30] WU C, SCHMIDT D J, WOLVERTON C, *et al.* Accurate coverage-dependence incorporated into first-principles kinetic models: catalytic NO oxidation on Pt(111). *Journal of Catalysis*, 2012, **286**: 88–94.
- [31] TODOROVA M, REUTER K, SCHEFFLER M. Density-functional theory study of the initial oxygen incorporation in Pd(111). *Physical Review B*, 2005, **71**(19): 195403–1–8.
- [32] REN X, ZHU J, DU F, *et al.* B-doped graphene as catalyst to improve charge rate of lithium air battery. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(39): 22412–22418.