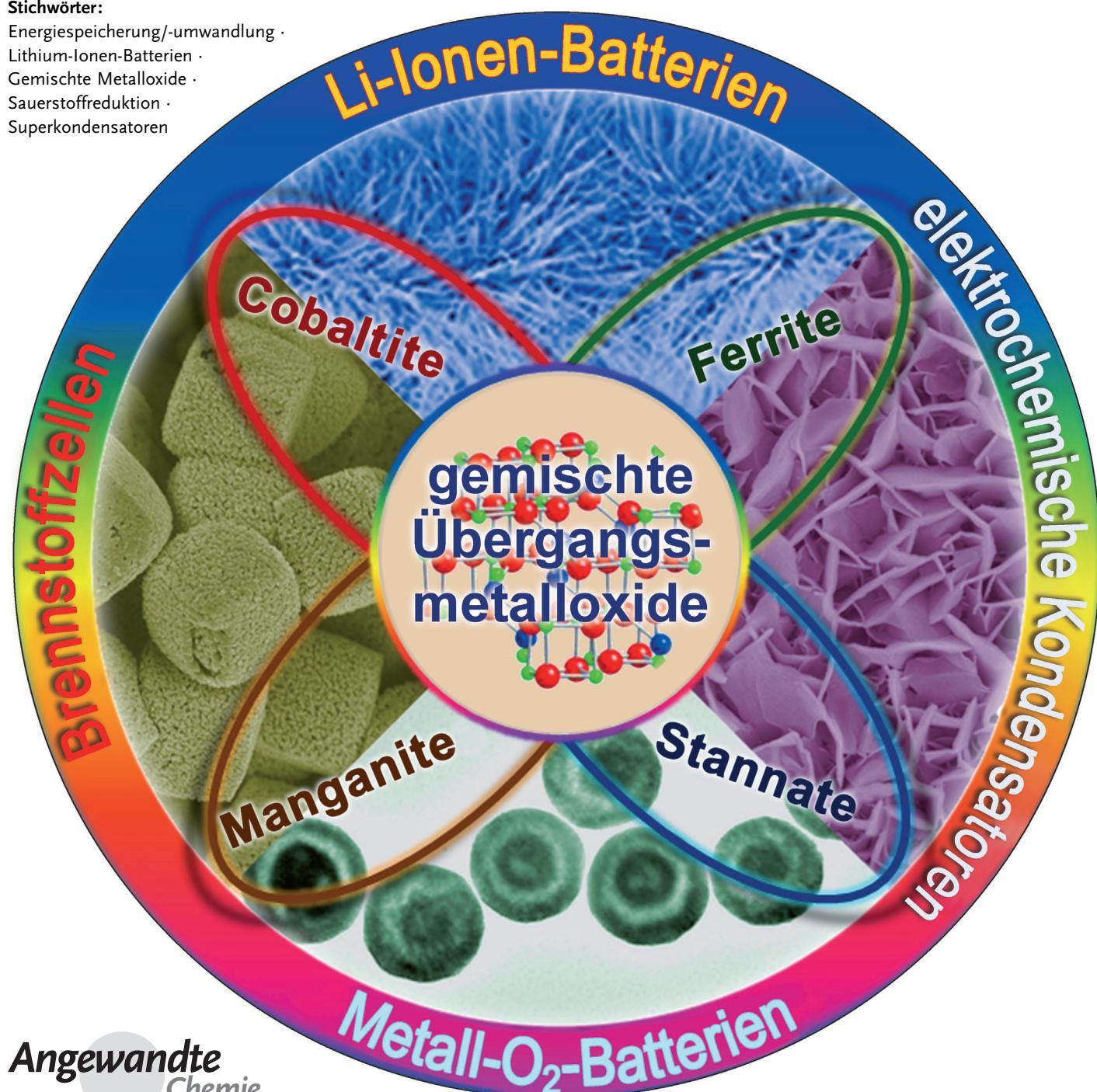


Gemischte Übergangsmetalloxide: Design, Synthese und energierelevante Anwendungen

Changzhou Yuan, Hao Bin Wu, Yi Xie* und Xiong Wen (David) Lou*

Stichwörter:

Energiespeicherung/-umwandlung ·
Lithium-Ionen-Batterien ·
Gemischte Metalloxide ·
Sauerstoffreduktion ·
Superkondensatoren



Sein kurzem findet eine Familie gemischter Übergangsmetallocide (*mixed transition-metal oxides, MTMOs*; beschrieben durch $A_xB_{3-x}O_4$; A, B = Co, Ni, Zn, Mn, Fe usw.) mit stöchiometrischen oder gar nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen (typischerweise in Spinellstruktur) weltweit Interesse. Diese MTMOs dürften dank ihrer ausgezeichneten elektrochemischen Eigenschaften große Bedeutung für kostengünstige und umweltfreundliche Technologien zur Energiespeicherung/-umwandlung erlangen. In diesem Aufsatz fassen wir die jüngsten Fortschritte beim rationalen Design von MTMOs mit steuerbaren Formen, Größen, Zusammensetzungen und Mikro-/Nanostrukturen sowie ihren Anwendungsmöglichkeiten zusammen, z. B. als Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und elektrochemische Kondensatoren oder als effiziente Elektrokatalysatoren bei der Sauerstoffreduktionsreaktion in Sauerstoff/Luft-Batterien und Brennstoffzellen. Zum Schluss diskutieren wir die weitere mögliche Entwicklung von MTMOs für die nächste Technologiegeneration der elektrochemischen Energiespeicherung/-umwandlung.

1. Einleitung

Eine saubere und zuverlässige Energieversorgung ist eines der wichtigsten Anliegen des 21. Jahrhunderts und wird sich auf unser tägliches Leben, die Umwelt, die globale Wirtschaft und die menschliche Gesundheit auswirken. Für die Technologien auf Verbrennungsbasis, die bei der Befriedigung unseres Energiebedarfs noch einige Zeit vorherrschen werden, müssen wir einen enormen Preis bezahlen, einschließlich der Zunahme der Treibhausgasemissionen und dauerhafter Umweltverschmutzung. Die drohende Verknappung von fossilen Brennstoffen und wachsende Weltbevölkerung treiben Wissenschaftler und Ingenieure dazu, nach sauberen, nachhaltigen und hocheffizienten Technologien zur Erzeugung und Speicherung von Energie zu suchen.^[1–4] Hierbei sind elektrochemische Systeme zur Energiespeicherung und -umwandlung wie Lithium-Ionen-Batterien (LIBs), elektrochemische Kondensatoren (EKs), Metall-O₂-Batterien (MOBs, z. B. Zn-O₂- und Li-O₂-Batterien) sowie Brennstoffzellen (fuel cells, FCs) vielversprechender denn je. Diese werden alle unter dem Begriff elektrochemische Energietechnologien zusammengefasst, da sie alle auf einigen gemeinsamen elektrochemischen Prinzipien beruhen. In den letzten Jahrzehnten haben sich die beträchtlichen Fortschritte dieser Energiesysteme in vielen Anwendungen niedergeschlagen, einschließlich der tragbaren Elektronik, hybrider/reiner Elektrofahrzeuge, intelligenter Stromnetze und anderer wiederaufladbarer, umweltfreundlicher elektronischer Vorrichtungen.^[1–8] Diese Systeme wandeln chemische Energie direkt mit hoher Effizienz in elektrische Energie um, verursachen aber dabei nur eine geringe oder gar keine Umweltverschmutzung. Hervorzuheben ist, dass LIBs, EKs und MOBs elektrochemische Speichervorrichtungen sind, während FCs typische elektrochemische Energieumwandlungssysteme sind. Allerdings wird die umfassende Kommerzialisierung dieser innovativen elektrochemischen Ener-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1513
2. Intelligente MTMO-Architekturen zur elektrochemischen Energiespeicherung und -umwandlung	1514
3. Gezielte Synthese von MTMOs und deren Anwendung in der Energietechnologie	1517
4. Schlussfolgerungen und Ausblick	1527

gietechnologien nach wie vor durch hohe Kosten sowie ungenügende Lebensdauer und Funktionsfähigkeit gebremst, die letztlich eine Folge der besonderen Herausforderungen sind, die diese Materialien mit sich bringen. Daher werden eine sorgfältige Erforschung und ein rationales Design neuer Materialien mit dem Ziel der Kostensenkung, Effizienzerhöhung und Verbesserung der Lebensfähigkeit beträchtliche Auswirkungen darauf haben, inwieweit diesen Energietechnologien ein kommerzieller Durchbruch gelingt.

Die elegante Kombination zweier einfacher, preiswerter Übergangsmetallocide (transition-metal oxides, TMOs) oder eines Übergangsmetallocids und eines Post-Übergangsmetallocoids zu spinellähnlichen Strukturen führt zur Bildung gemischter Übergangsmetallocide (*mixed transition-metal oxides, MTMOs*) der allgemeinen Formel $A_xB_{3-x}O_4$ mit A, B = Co, Ni, Zn, Mn, Fe usw. sowie stöchiometrischen oder sogar nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen. Die hier diskutierten MTMOs sind einphasige, ternäre Metalloxide mit zwei unterschiedlichen Metallkationen und nicht Mischungen zweier binärer Metalloxide. Diese MTMOs entwickeln sich immer mehr zu vielversprechenden Elektrodenmaterialien sowohl für LIBs als auch für EKs.^[9–13] Ihre hohen elektrochemischen Aktivitäten wegen der komplexen chemischen Zusammensetzungen sowie deren synergistische Effekte tragen zur außergewöhnlich hohen spezifischen Kapazität/Speicherkapazität bei, die typischerweise zwei- bis

[*] Prof. Y. Xie

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale,
University of Science & Technology of China
Hefei, Anhui 230026 (V.R. China)

E-Mail: yxie@ustc.edu.cn

Dr. C. Z. Yuan,^[†] H. B. Wu,^[‡] Prof. X. W. Lou
School of Chemical and Biomedical Engineering
Nanyang Technological University
62 Nanyang Drive, Singapur, 637459 (Singapur)
E-Mail: xwlou@ntu.edu.sg
Homepage: <http://www.ntu.edu.sg/home/xwlou/>

[†] Diese Autoren trugen gleichermaßen zu dieser Arbeit bei.

dreimal höher ist als jene von Elektrodenmaterialien auf Graphit-/Kohlenstoffbasis.

Zudem ist in solchen Spinell-MTMO-Systemen das Vorhandensein von Kationen in verschiedenen Wertigkeiten hilfreich, um durch Erzeugung von Akzeptor-Chemisorptionsstellen für eine reversible Adsorption von Sauerstoff das erwünschte elektrochemische Verhalten der Elektrokatalysatoren bei der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) in Hochleistungs-MOBs und -FCs zu erhalten.^[14–16] Noch wichtiger ist, dass diese MTMOs wegen der relativ geringen Aktivierungsenergie für einen Elektronentransfer zwischen Kationen gewöhnlich eine höhere elektrische Leitfähigkeit als einfache TMOs aufweisen.^[10,17,18]

Viele Eigenschaften funktioneller Materialien, wie Zusammensetzung, kristalline Phase, strukturelle und morphologische Merkmale sowie Oberflächen-/Grenzflächeneigenschaften zwischen Elektrode und Elektrolyt, können die Leistung dieser besonderen MTMOs bei Anwendungen zur elektrochemischen Energiespeicherung/-umwandlung maßgeblich beeinflussen.^[14,19–27] Daher sind ein rationales Design sowie das Maßschneidern der elektroaktiven MTMOs für moderne LIBs, EKs, MOBs und FCs unabdingbar, bleiben aber eine schwierige Aufgabe. In diesem Zusammenhang ist die Spinellstruktur als eine Ursache für die interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften einer großen Zahl funktioneller MTMOs hervorzuheben. Auf den verfügbaren Oktaeder- und Tetraederplätzen einer dichten Packung von Sauerstoffatomen können verschiedene Kationen in mehr als einem Oxidationszustand aufgenommen und verteilt werden,^[26] was zu interessanten und hochgradig einstellbaren Eigenschaften führt. Darüber hinaus hängt die Leistung dieser Vorrichtungen zur elektrochemischen Energiespeicherung und -umwandlung stark von der Entwicklung moderner Elektrodenmaterialien mit ausgezeichneten elektrochemischen Eigenschaften sowie einer eleganten Gestaltung der Architekturen von MTMO-basierten Elektroden ab. Die Kombination dieser beiden Aspekte sollte zu einem überlegenen Ionentransport, einer schnellen Elektrodenkinetik, hoher Strukturstabilität und ansprechenden elektroaktiven Ober-/Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt führen.

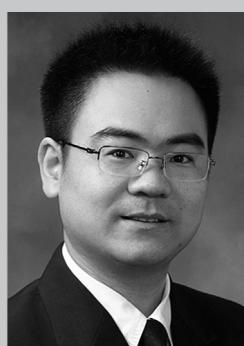
In diesem Aufsatz beschäftigen wir uns im Wesentlichen mit dem Design und der gezielten Synthese dieser MTMOs für Hochleistungstechnologien zur elektrochemischen Ener-

giespeicherung/-umwandlung. Dabei konzentrieren wir uns auf vier Arten von wichtigen elektrochemischen Energiespeicherungs-/Energieumwandlungsvorrichtungen: LIBs, EKs, MOBs und FCs. In Abschnitt 2 bieten wir eine Übersicht über Anwendungen von MTMOs für diese Vorrichtungen. Wir diskutieren Vorteile und Grenzen und beleuchten auch die Einflüsse des Gestaltens von Strukturen und Zusammensetzungen. Abschnitt 3 bietet eine umfassende Übersicht über die Synthese und elektrochemische Leistung verschiedener MTMOs, die basierend auf dem Hauptmetalloxid in ihrer chemischen Zusammensetzung klassifiziert werden. Besondere Schwerpunkte liegen dabei auf ausgezeichneten elektrochemischen Eigenschaften einiger MTMO-basierter Materialien, die eine Folge ihrer vorteilhaften Zusammensetzung- und Strukturmerkmale sind. In Abschnitt 4 beleuchten wir aus unserer Sicht die mögliche weitere Entwicklung moderner MTMOs für die nächste Technologiegeneration zur elektrochemischen Energiespeicherung/-umwandlung.

2. „Intelligente“ MTMO-Architekturen zur elektrochemischen Energiespeicherung und -umwandlung

2.1. Elektroden für moderne LIBs und EKs

Als zwei wesentliche Konzepte für die Speicherung von elektrischer Energie finden LIBs und EKs weltweit Beachtung, da sie die dominierenden Stromquellen für tragbare Elektronik sind und großes Potenzial für Elektrofahrzeuge und großformatige Stromnetze haben. Beide gehören zur Gruppe der elektrochemischen Energiespeichervorrichtungen und haben einige Gemeinsamkeiten in der Konfiguration von negativer Elektrode (Anode), wässrigem/nichtwässrigem/festem Elektrolyt und positiver Elektrode (Kathode).^[1,5,20] Grundsätzlich hängt die Energiespeicherung in diesen elektrochemischen Zellen von einer reversiblen elektrochemischen Reaktion/Ladungsspeicherung im Elektrodenmaterial ab. Während der elektrochemischen Prozesse bewegen sich Ionen durch die Elektrolyte zwischen den Elektroden hin und her, während die Elektronen durch den äußeren Kreis fließen. Als Anodenmaterialien für LIBs speichern MTMOs typischerweise Lithium über eine Um-



Xiong Wen (David) Lou wurde 1978 in Zhejiang (V.R. China) geboren. 2002 erhielt er seinen B.Eng. und 2004 seinen M.Eng. von der National University of Singapore. Seinen Doktorgrad in Chemietechnik erhielt er 2008 von der Cornell University. Direkt im Anschluss wechselte er als Assistant Professor an die Nanyang Technological University, wo er bis heute tätig ist. Der Schwerpunkt seiner Forschungen liegt auf dem Design und der Synthese von neuen nanostrukturierten Materialien für Anwendungen wie Lithium-Ionen-Batterien, Superkondensatoren, Elektrokatalyse und Photokatalyse.



Yi Xie erhielt ihren B.Sc. 1988 von der Xiamen University und promovierte 1996 an der University of Science and Technology of China. Sie ist derzeit Principal Investigator des Departments of Nanomaterials and Nanochemistry des Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale und Professor an der Fakultät für Chemie der University of Science and Technology of China. Im Jahr 2000 wurde Sie zum Cheung Kong Scholar Professor für anorganische Chemie ernannt. Ihre Forschungsinteressen erstrecken sich über vier Gebiete: Nanotechnologie, Festkörperchemie, Energiewissenschaften und theoretische Physik.

wandlungsreaktion, was zur reversiblen Bildung von in eine Li₂O-Matrix eingebetteten Metallclustern führt.^[3] Bei Anwendung als Elektrodenmaterialien für EKs resultiert die Ladungsspeicherung in MTMO-Elektroden im Wesentlichen aus der Pseudospeicherkapazität, die ihrerseits aus den schnellen Redoxreaktionen auf der Oberfläche resultiert.^[4]

Für eine hocheffiziente Energiespeicherung sollten beide Vorrichtungen in der Lage sein, große Mengen elektrischer Energie mit hoher Geschwindigkeit zu speichern und freizusetzen. Dies ist jedoch ohne ein elegantes Design von geeigneten Elektrodenmaterialien nicht zu verwirklichen. Hier eignen sich Spinell-MTMOs, die aus zwei TMOs oder einem TMO und einem Post-TMO zusammengesetzt sind, als potentielle Elektrodenmaterialien für die nächste Generation von LIBs und EKs, und zwar wegen ihrer einfachen Synthese im technischen Maßstab, ihrer geringen Kosten und ihres herausragenden elektrochemischen Leistungsvermögens. Ihre vielfältigen Redoxreaktionen, an denen verschiedene Ionen beteiligt sind, tragen zu einer hohen spezifischen Kapazität/Speicherkapazität bei, die diejenige von herkömmlichen Kohlenstoff-/Graphitbasierten Kandidaten um eine Größenordnung übersteigt.^[5,9–13,19] Die Bildung gemischtvalenter Zustände an diesen Multimetallzentren in Spinell-MTMOs, selbst in solchen mit nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen, ergibt aufgrund von Hopping-Prozessen^[10,17,18] und/oder Defekteffekt-Mechanismen^[28,29] die erwünschte elektrische Leitfähigkeit für eine effiziente Energiespeicherung. Darüber hinaus unterscheidet sich die elektrochemische Energiespeicherung dieser MTMOs gegenüber der einfacher TMOs infolge der unterschiedlichen Zusammensetzungen, einschließlich der Elementspezies und -verhältnisse. Die Zyklierbarkeit der MTMO-basierten LIBs und EKs ist jedoch gegenüber den kommerziellen Standards von LIBs (400–1200 Zyklen) und EKs (>10000 Zyklen) nach wie vor nicht zufriedenstellend, wahrscheinlich wegen eines trügen Elektronen-/Ionentransports sowie geringer Strukturstabilität, die wohl keine größeren Volumenänderungen aushält und zu einer gravierenden Aggregation führt.^[5] Die schwache Leistungsfähigkeit von LIBs und die bescheidene Energiedichte von EKs stehen ebenfalls einer praktischen Verwendung im Weg. Die Lösung dieser Probleme erfordert die Entwicklung neuer MTMO-Elektroden mit schnellem Ionentransport, schneller Elektrodenkinetik und geeigneter Strukturstabilität durch ein zielgerichtetes Design und Optimierung von Zusammensetzungen/Bestandteilen, Kristallinität, Architekturen und Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen der MTMOs für eine sehr viel effizientere Energiespeicherung.

Die jüngsten, beachtlichen Fortschritte in der LIB- und EK-Technologie profitierten wesentlich von der Abkehr von konventionellen hin zu nanostrukturierten Elektroden. Ungewöhnliche MTMO-Nanoarchitekturen mit großer spezifischer Oberfläche (specific surface area, SSA) und geeigneter Porengrößenverteilung (pore size distribution, PSD) sollten in LIBs und EKs zu mehreren interessanten Eigenschaften führen, die eine effiziente Energiespeicherung begünstigen.^[3,7]

- 1) eine bessere Toleranz gegenüber Spannungen bei der Insertion oder dem Entfernen von Li⁺, was die Zyklenleistung verbessert;
- 2) eine verbesserte Reaktivität, die neue Reaktionen auslöst, die in Volumenmaterialien unmöglich sind;
- 3) eine große Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, was zu ausreichend elektroaktiven Stellen führt;
- 4) eine kurze Weglänge für den Elektronentransport, was einen Arbeiten mit geringer elektrischer Leitfähigkeit oder hoher Leistung ermöglicht;
- 5) günstige Diffusionswege für den Ionentransport wegen einer wünschenswerten Mesoporosität.

Die MTMO-Nanoarchitekturen wurden dank dieser guten Perspektiven intensiv hinsichtlich einer Verbesserung der elektrochemischen Leistung von LIBs und EKs untersucht. In den letzten zehn Jahren wurde eine Vielzahl von Spinell-MTMOs mit unterschiedlichen Nanostrukturen, einschließlich Nanofasern (NFs),^[12] Nanoröhren (NRs),^[30,31] Nanodrähten (NWs),^[32–36] Nanostäben (NRs),^[37] Nanonaadeln,^[38] Nanoblättern (NSs),^[38–40] Nanopartikeln (NPs),^[41–43] Nanoaerogelen,^[10,44,45] Nanoplatten,^[46] Nanooktaedern^[47,48] usw., synthetisiert und als ausgezeichnete Elektrodenmaterialien für Hochleistungs-LIBs und -EKs genutzt.

Die oben genannten herkömmlichen nanostrukturierten MTMOs bringen jedoch auch einige Nachteile mit sich: Zum Beispiel erhöht die große äußere Oberfläche unerwünschte Elektroden/Elektrolyt-Reaktionen, was zu einer Zunahme der Fest/Elektrolyt-Grenzschicht (solid–elektrolyt interface, SEI) führt. Weitere Nachteile sind unter anderem eine deutliche Selbstentladung, ein großer (Speicher-)Kapazitätsverlust, eine geringere Lebensdauer und eine niedrige Packungsdichte, die zu einer geringeren volumetrischen Energiedichte führt.^[3,7] Diese Nachteile können im Wesentlichen durch höhergradig geordnete Strukturen minimiert werden, d.h. elegante hierarchische Mikro-/Nanostrukturen mit Partikeln, die typischerweise Mikro-/Submikrometerabmessungen aufweisen und im Inneren aus Nanobaueinheiten und/oder Nanodomänen bestehen.^[3,49,50] Solche hierarchischen Mikro-/Nanostrukturen könnten als sekundäre Überstrukturen die außergewöhnlichen Vorteile von sowohl nanometergroßen Baueinheiten/Nanodomänen (NPs, NWs, NSs usw.) als auch mikro-/submikrometergroßen Anordnungen vereinen (z.B. igelähnliche Mikrokugeln,^[51–53] mesoporöse Mikrokugeln,^[54–57] mesoporöse Kern-Schale-Mikrokugeln,^[58] hohle Doppelschalen-Mikrokuben,^[9] hohle Ball-in-Ball-Mikrokugeln,^[11] blumenähnliche Superstrukturen^[59]). Wenn hierarchische, hohle MTMO-Mikro-/Nanostrukturen, und vor allem solche mit komplexen Schalen- und Innenstrukturen, sorgfältig konstruiert werden, ist für LIBs und EKs mit einer beachtlichen elektrochemischen Leistungsfähigkeit zu rechnen, und zwar dank einer großen Oberfläche, kurzen ionischen und elektronischen Diffusionswegen und einer hierarchischen Porosität (d.h. Meso- und Makroporosität).^[9,11,54–58] Die Einbindung des Konzepts der hierarchischen, hohlen Mikro-/Nanostrukturen in elektroaktive MTMOs ebnet einen Weg zur Herstellung von Elektrodenmaterialien der nächsten Generation mit besonderen Vorteilen gegenüber herkömmlichen Volumen- und/oder festen

nanostrukturierten Materialien. Die große SSA von hohlen MTMOs, besonders solchen mit fein eingestellter Schalendicke und Hohlraumgröße, sorgt für viele elektroaktive Stellen und große Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen und damit für einen hohen Ionenfluss durch und/oder Ad-/Desorption auf den Ober- und Grenzflächen.^[9,11,13,50]

Die hierarchische Porosität kann mehrfache Funktionen zur Verfügung stellen, um die elektrochemische Leistung zu verbessern: So haben die Mesoporen die Fähigkeit, den Elektrolyten zu halten und ihn an einem Ausfließen durch Kapillarkräfte zu hindern. Gleichzeitig minimieren die Makroporen der inneren Hohlräume, die als „ionenpufferndes Reservoir“ fungieren, den Diffusionsabstand zur inneren Oberfläche, was die Ionendiffusion in die Elektrode beschleunigen könnte. Des Weiteren verkürzen die durchlässigen dünnen Schalen die Wege sowohl für die Ionen- als auch für die Elektronendiffusion, was zu einer noch besseren Entladungsrate führt. Das hierarchische hohle Innere bietet zudem besonders für LIBs weiteren freien Raum, um strukturelle Spannungen zu verringern und die großen Volumenänderungen aufzufangen, die mit den wiederholten Insertions-/Extraktionsprozessen der Li⁺-Ionen einhergehen, was zu einer langfristigen Stabilisierung führt.^[13,50] Aus den gleichen Gründen könnten mehrschalige, hierarchische, hohle Mikro-/Nanostrukturen sogar eine noch bessere Leistungsfähigkeit in modernen LIBs und EKs zeigen.^[9,11]

Zur weiteren Verbesserung der MTMO-Leistung wurden zahlreiche MTMO-basierte Hybridmaterialien hergestellt und umfassend untersucht. Die hier genannten MTMO-basierten Hybridmaterialien sind im Wesentlichen Komposite aus MTMOs und verschiedenen kohlenstoffhaltigen Materialien. Als effiziente Matrices zum Tragen, Dispergieren oder Verkapseln der MTMOs finden verschiedene funktionale Kohlenstoffmaterialien (z.B. amorpher Kohlenstoff,^[55,60,61] geordneter mesoporöser Kohlenstoff (ordered mesoporous carbon, OMC),^[62,63] Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)^[64,65] sowie Graphen-Nanoblätter (GNs)^[66–68]) mit geeigneter elektrischer Leitfähigkeit, großer spezifischer Oberfläche und geeigneter Porengrößenverteilung breite Anwendung. Die beiden Bestandteile dieser MTMO-basierten Hybridmaterialien sind auf zwei oder mehr Ebenen zu einer hierarchischen Struktur zusammengefügt, um eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, eine Steigerung von nackten, elektroaktiven Stellen, das Abpuffern von Volumenänderungen und ein Verhindern von Partikelaggelation zu erreichen.^[55,60–62,64–67,69] Ein Beispiel ist die breite Verwendung von Kohlenstoff-Nanoüberzügen bei Elektrodenmaterialien von LIBs als elastische Schicht zum effizienten Abpuffern von Volumenänderungen und gegen die Pulvrisierung von MTMO-Elektroden während der Insertion/Extraktion der Li⁺-Ionen sowie auch als leitfähiges Additiv zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, was zu einer hohen spezifischen Kapazität, guten Zyklierbarkeit und hohen Effizienz führte. Für die Anwendung in EKs kombinieren solche Hybridmaterialien das kohlenstoffbasierte elektrische Doppelschichtsystem und das MTMO-basierte Faradaysche Pseudokapazitätssystem, sodass sowohl die schnelle und reversible Doppelschichtspeicherkapazität an der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche als auch die aus der

pseudokapazitiven MTMO-Spezies herrührende faradaysche Speicherkapazität genutzt werden können. Dank der synergistischen Effekte der beiden verschiedenen Komponenten kann die Energiedichte der resultierenden Kohlenstoff/MTMO-Hybridmaterialien ohne eine Verschlechterung der Leistungsfähigkeit optimiert werden, was der wichtigste Aspekt für die Entwicklung und kommerzielle Anwendung von modernen EKs ist. Die schwierige Aufgabe besteht dabei jedoch darin, dass man diese MTMO-basierten Hybride mit hierarchischen Strukturen über steuerbare, einfache und leicht hochskalierbare Verfahren herstellen und so die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser elektroaktiven MTMOs für Hochleistungs-LIBs und -EKs maßschneidern möchte.

Außer den herkömmlichen Elektrodenmaterialien in Form von Pulvern oder Partikeln haben auch selbsttragende, bindemittelfreie MTMOs^[1,5,38–40,70–72] beträchtliche Aufmerksamkeit erlangt. Diese MTMO-Nanostrukturen werden direkt auf leitfähigen Substraten angeordnet, wie Ni-Schaum,^[38–40,72] Ti-Folie,^[38,40] Edelstahl-Folie,^[40] flexiblem Graphitpapier,^[40] Cu-Folie^[71] oder Kohlenstoffgewebe,^[70] und anschließend als integrierte Elektroden ohne Zusatz von weiterem Bindemittel oder leitfähigen Additiven eingesetzt. So könnten der Elektrodenherstellungsprozess vereinfacht und zudem die Kosten gesenkt werden. Werden auf diesen kostengünstigen Stromsammlern effizient z.B. verschiedene geordnete Array-Architekturen mit guter Adhäsion konstruiert, könnte sich dank der vorteilhaften Strukturmerkmale eine beachtliche Verbesserung der elektrochemischen Leistung erzielen lassen. So weisen direkt auf leitfähigen Substraten gezüchtete Arrays eine außergewöhnliche elektrische Leitfähigkeit auf, da jede Nanobaueinheit des Arrays fest am Stromsammel haftet und damit sehr gute elektrische Kontakte bildet, was zu einer Art „Schnellstraße“ für den elektrischen Ladungstransfer führt. Die dreidimensionale (3D-)Konfiguration der ungewöhnlichen, selbsttragenden Arrays gewährleistet eine poröse Textur und offenen Raum zwischen benachbarten Nanobaueneinheiten des Arrays, was die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt deutlich vergrößert. Dieser Aufbau bietet ideale Bedingungen für eine leichte Penetration des Elektrolyten sowie das Auffangen der Verformungen, die durch die Volumenänderungen während der elektrochemischen Reaktionen induziert werden, und ermöglicht so eine höhere Effizienz für die elektrochemische Energiespeicherung.^[1,5] Wegen dieser strukturellen Überlegenheit wurden vielfältige selbsttragende MTMO-Nanostrukturen^[38–40,70–72] rational entworfen und umfassend als konkurrenzfähige Kandidaten für die nächsten Generationen von LIBs und EKs untersucht.

2.2. Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Ein Schwerpunkt der Elektrochemie in den letzten Jahrzehnten lag auf der kathodischen Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) wegen deren Bedeutung für zahlreiche Technologien zur Energiespeicherung und -umwandlung, einschließlich MOBs (wie Zn-O₂- und Li-O₂-Batterien) und FCs.^[14–16,73] Bei diesen elektrochemischen Vorrichtungen

beruht die Energiespeicherung/-umwandlung auf der steuerbaren Oxidation von Metallen (bei MOBs) oder Brennstoffmolekülen wie Wasserstoff und Methanol (für FCs). Dabei wird Sauerstoff mit Unterstützung geeigneter Elektrokatalysatoren reduziert. Während des ORR-Prozesses nimmt molekularer Sauerstoff an der Kathode zur Vollendung der elektrochemischen Reaktion Elektronen aus der metallischen Gegenelektrode auf, und schließlich wird elektrische Energie erzeugt. Die ORR ist eine komplizierte, stark bedingungsabhängige, mehrstufige Reaktion, da der ORR-Weg nicht nur von der Adsorptionskonfiguration des molekularen Sauerstoffs als Folge der kristallographischen Struktur des Elektrokatalysators selbst (geometrischer Effekt) sowie der Bindungsenergie (chemischer Effekt) zwischen Sauerstoff und katalytischen Stellen abhängt, sondern auch von der Wechselwirkung zwischen molekularem Sauerstoff und katalytischen Stellen.^[14, 74, 75] Wegen ihrer Trägheit erfordert die ORR normalerweise die ausschließliche Verwendung von Pt-basierten Elektrokatalysatoren. Leider geht die interessante Elektroaktivität der Pt-basierten Elektrokatalysatoren üblicherweise mit hohen Kosten und einer begrenzten Stabilität einher. Dies bietet eine Motivation für den Entwurf und das Screening innovativer Katalysatoren mit einer höheren Lebensdauer bei sehr viel geringeren Kosten, um schließlich Pt bei der effizienten elektrochemischen Reduktion von O₂ ersetzen zu können.^[14–16, 73–76]

Einige neuere, alternative Elektrokatalysatoren, die für die ORR untersucht werden, bestehen aus gemischvalenten, gemischten Oxiden von Übergangsmetallen mit einer Spinnellstruktur als einer wichtigen MTMO-Klasse mit guter ORR-Katalyseaktivität in alkalischen wässrigen und/oder nichtwässrigen Medien.^[14–16, 73–75] Die Vorteile der Verwendung dieser MTMOs als Elektrokatalysatoren für die ORR beruhen auf ihrer hohen Aktivität, ihrer breiten Verfügbarkeit, ihren geringen Kosten, ihrer thermodynamischen Stabilität, ihrem geringen elektrischen Widerstand und ihrer Umweltverträglichkeit.^[14–16, 73–75] Das Vorhandensein gemischter Valenzen bei der gleichen Art von Kationen in solchen Spinnell-MTMOs ist für die ORR von enormem Vorteil, da so Donor-Akzeptor-Chemisorptionsstellen für eine reversible Adsorption von Sauerstoff geschaffen werden.^[14] Zudem zeigen diese MTMOs eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit wegen des Elektronentransfers zwischen Kationen mit unterschiedlicher Wertigkeit, was die Stärke der Oberflächen-Intermediat-Bindungen beeinflusst und von der chemischen Struktur der Oberfläche abhängt.^[14, 17] Es sei darauf hingewiesen, dass die Verteilung der Elektrokatalysatorzentren auf der Elektrodenoberfläche auf der Nanometerebene ebenfalls ein dominierender Faktor für eine hohe elektrokatalytische ORR-Aktivität ist. Diese Tatsache erfordert eine sorgfältige Konzeption und das Maßschneidern der geometrischen Morphologien, die direkt mit der tatsächlichen Oberfläche oder der Dichte der elektroaktiven Stellen im Zusammenhang stehen.^[14] Diese Tatsache erfordert den Einsatz von Nanopartikel-MTMOs mit einer Vielzahl von elektroaktiven Stellen als Elektrokatalysatoren für die ORR. Des Weiteren ist zum Erhalt einer guten elektrokatalytischen Aktivität dieser MTMOs zusätzlich zu einer effizienten Einstellung ihrer inhärenten elektrischen Leitfähigkeit ein

schneller Elektronentransport entscheidend, der durch eine geeignete Nanostruktur und Zusammensetzung erreicht wird. Diese nanoskaligen MTMOs, die in eine leitfähige Matrix eingebettet sind (insbesondere in Kohlenstoffmaterialien mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, großer spezifischer Oberfläche und geeigneten funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche^[15, 73, 76, 77]) scheinen vielversprechende Kandidaten für eine effiziente ORR zu sein. Demzufolge dürften für das Erzielen einer hohen elektrokatalytischen Aktivität bei der O₂-Reduktion eine sorgfältige Optimierung von Partikelgröße, Zusammensetzung und Kohlenstoffmatrix sowie innovative Verarbeitungs- und Herstellungsverfahren entscheidend sein.

Insgesamt sollten ein rationales Design von Oberflächenstruktur und Leitfähigkeit der MTMO-Elektrokatalysatoren durch Kationensubstitution sowie eine Kopplung mit einer kohlenstoffhaltigen Matrix mit großer Oberfläche und guter elektrischer Leitfähigkeit die rasche Entwicklung moderner MTMO-Elektrokatalysatoren für eine effiziente ORR stark begünstigen. Darüber hinaus werden synergistische chemische Kopplungseffekte zwischen nanoskaligen MTMO-NPs und kohlenstoffhaltigen Trägern MOBs und FCs einen enormen Schub für ihre mögliche zukünftige Kommerzialisierung geben.

3. Gezielte Synthese von MTMOs und deren Anwendung in der Energietechnologie

Ähnlich wie bei einfachen Metallociden wurden zur Herstellung von MTMOs zahlreiche Synthesemethoden eingesetzt. Hier sind lösungsbasierte Synthesen wie hydrothermale,^[15, 40] solvothermale^[11, 31] oder einige Raumtemperatur-Verfahren^[9, 16] hervorzuheben, die gewöhnlich mit anschließendem Temperiern verbunden werden, um MTMOs mit verschiedenen Zusammensetzungen und Nanostrukturen herzustellen. Durch das Temperiern werden typischerweise aus der Lösungssynthese erhaltene Vorstufen in die gewünschten MTMOs umgewandelt. Während des Temperprozesses kann es zu einer Umkristallisation, Volumenveränderung und Gasfreisetzung kommen, was üblicherweise zur Bildung einer hohen Porosität und sogar Hohlstrukturen führt.^[9, 11] Diese Strukturmerkmale sind für die vorher diskutierten elektrochemischen Anwendungen äußerst nutzbringend. Alternativ können solche hochporösen und/oder hohlen Strukturen auch über die Verbindung von nanoskaligen Baueinheiten (z.B. NSs)^[39, 40] und Hart-Templat-Verfahren erhalten werden.^[25, 31] In diesem Abschnitt werden die Synthese, Struktur und elektrochemische Leistung verschiedener MTMOs ausführlich diskutiert. In Anbetracht der entscheidenden Auswirkungen der chemischen Zusammensetzung auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften erfolgt die Klassifizierung dieser MTMOs auf Basis der jeweils dominierenden Metallspezies.

3.1. Cobaltite

Co_3O_4 wurde wegen seiner hohen reversiblen Kapazität und seiner leichteren Herstellbarkeit als derjenigen anderer Cobaltoxide/-nitride wie CoO , Co_2O_3 und CoN umfassend als Anodenmaterial für LIBs untersucht.^[78,79] Cobaltspezies weisen jedoch eine gewisse Toxizität auf und sind teuer. Daher wird versucht, Co in Co_3O_4 durch billigere und umweltverträglichere Elemente zu ersetzen, ohne dabei die gute elektrochemische Leistung aufzugeben. Ein Ergebnis waren die Spinellverbindungen $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$ usw.), die isostrukturell zu Co_3O_4 sind und mit Lithium reversibel im Wesentlichen über die Umwandlungsreaktion reagieren können,^[25,27,56,57,61,71,80–82] die mit einem möglichen Legierungs-/Entlegierungsmechanismus gekoppelt ist (nur für Zn).^[30,70,83,84] So stellt sich die $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ -Familie als vielversprechendes, konkurrenzfähiges Anodenmaterial für LIB-Anwendungen dar.

Die elektrochemischen Lithiumspeichereigenschaften von FeCo_2O_4 und MgCo_2O_4 wurden von der Gruppe um Chowdari untersucht.^[27] Anders als Fe- und Co-Ionen sind Mg-Ionen gegenüber Li nicht elektroaktiv, während sich die elektroaktive Fe-Spezies als besseres Gegenion als das Mg-Ion erwiesen hat. Chowdari und Mitarbeiter untersuchten auch CuCo_2O_4 als Anodenmaterial für LIBs. Die vorgestellte nanokristalline CuCo_2O_4 -Elektrode bewahrte im 20. Zyklus eine Ladekapazität von 755 mA h g^{-1} bei einer Stromdichte von 60 mA g^{-1} .^[82] Des Weiteren wurde von Wen und Mitarbeitern^[25] wohlgeordnetes, mesoporöses, kristallines CuCo_2O_4 über eine Strukturabformungsstrategie unter Verwendung von mesoporösem KIT-6-Siliciumdioxid als hartem Templat synthetisiert, womit sie eine anfängliche Entladekapazität von 1564 mA h g^{-1} und nach dem sechsten Zyklus eine reversible Kapazität von 900 mA h g^{-1} bei 60 mA g^{-1} erreichten. Über erste Daten zu den Lithiumspeichereigenschaften von NiCo_2O_4 ^[80] und MnCo_2O_4 ^[81] wurde von Tirado et al. berichtet, und kürzlich wurde von ihnen der Reaktionsmechanismus des $\text{Li-NiCo}_2\text{O}_4$ -Systems ermittelt.^[80] Noch interessanter ist die Entwicklung einer milden und kosteneffizienten Route in Lösung durch Liu und Mitarbeiter für ein direktes Wachstum von NiCo_2O_4 -NR-Anordnungen auf einem Cu-Substrat.^[71] Die selbsttragende Arrayelektrode hat eine gut ausgerichtete eindimensionale (1D)-NRR-Mikrostruktur und hohe elektrische Leitfähigkeit und zeigt eine hohe spezifische Kapazität, eine ausgezeichnete Zyklustabilität (hohe reversible Kapazität von ca. 830 mA h g^{-1} , erreicht nach 30 Zyklen bei 0.5 C) sowie eine hohe Entladungsrate (787 bzw. 127 mA h g^{-1} bei 1 C bzw. 110 C). Yang et al.^[61] erhielten ein $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ -Hybridmaterial über ein einfaches hydrothermales Verfahren mit anschließender Kalzinierung. Wegen der hohen Dispersion der NiCo_2O_4 -NPs innerhalb der amorphen Kohlenstoffmatrix und der guten Grenzflächenaffinität zwischen den beiden Bestandteilen zeigt das Hybridmaterial eine außergewöhnliche elektrochemische Aktivität mit einer anfänglichen Coulomb-Effizienz von 79.2%, einer großen reversiblen Kapazität von $914.5 \text{ mA h g}^{-1}$ sowie einer wünschenswerten Kapazitätserhaltung von 78.3% nach 50 Zyklen bei 40 mA g^{-1} . Zudem wurden Kern-Schale-Mikrokugeln mit nichtstöchiometrischem $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ -Spinell^[58] über einen

harnstoffgestützten, solvothermalen Weg mit anschließender Pyrolyse der Carbonatvorstufe synthetisiert. Solche Kern-Schale-Mikrokugeln zeigen als Anodenmaterial selbst nach 300 Entlade/Lade-Zyklen eine hohe Kapazität von 618 mA h g^{-1} bei 400 mA g^{-1} , was der passenden Porengröße und der speziellen Kern-Schale-Struktur zugeschrieben wurde.

Aus der obigen Diskussion wird offensichtlich, dass Partikelgröße, Morphologie, Zusammensetzung, Porenstruktur, Mikro-/Nanostruktur sowie das Gegenion in den Co-basierten Spinellverbindungen eine maßgebliche Rolle für das Erreichen einer reversiblen Kapazität, Entladungsrate und langfristigen Zyklusterbarkeit spielen. Von beträchtlichem Interesse unter diesen Co-basierten MTMO-Anoden ist ZnCo_2O_4 , bei dem zweiwertige Zn-Ionen die Tetraederplätze in der Spinellstruktur besetzen, während die dreiwertigen Co-Ionen auf den Oktaederplätzen zu finden sind. Außer der Umwandlungsreaktion zwischen Zn/Co-Spezies und Li trägt auch eine Legierungsreaktion zwischen Zn und Li zu einer zusätzlichen Lithiumspeicherkapazität von ZnCo_2O_4 bei.^[30,70,83,84] Eine Anode aus hierarchischen 3D- ZnCo_2O_4 -NW-Arrays/Kohlenstoffgewebe (Abbildung 1a) wurde unter Verwendung eines einfachen hydrothermalen Wegs synthetisiert und direkt als selbsttragende Anode für LIBs eingesetzt.^[70] Die integrierte Elektrode konnte ohne Weiteres wiederholt mit einer Pinzette aufgerollt werden (Abbildung 1b), was das Potenzial für Anwendungen in flexiblen Vorrichtungen demonstriert. Wie in Abbildung 1c,d dargestellt, hat jede ZnCo_2O_4 -NW-Array/Kohlenstoff-Kompositfaser einen gleichmäßigen Durchmesser und besteht aus zahlreichen hochgeordneten 3D- ZnCo_2O_4 -NW-Arrays, die dicht auf jeder einzelnen Kohlenstoffmikrofaser gezüchtet wurden. Die ZnCo_2O_4 -NWs mit einem Durchmesser von 80–100 nm bestehen aus vielen noch kleineren NPs und haben eine typische mesoporöse Struktur (Abbildung 1e). Die bindemittelfreie Anode profitiert von diesen Strukturmerkmalen und zeigt eine ausgezeichnete reversible Kapazität, eine außergewöhnliche Zyklustabilität (Abbildung 1f) sowie eine hohe Leistungsfähigkeit (Abbildung 1g). Selbst nach 160 Zyklen bei einer Stromdichte von 200 mA g^{-1} ließ die Kapazität der bindemittelfreien Anode nicht nach und verblieb bei rund 1200 mA h g^{-1} . Während der Zyklen deutete die hohe Coulomb-Effizienz von 99% (Abbildung 1f) auf eine außerordentliche elektrochemische Reversibilität während der Lithiuminsertion und -extraktion hin. Dieses vielversprechende elektrochemische Verhalten der selbsttragenden Elektrode kann den Synergieeffekten zwischen den ZnCo_2O_4 -NW-Arrays und dem leitfähigen Kohlenstoffgerüst (Abbildung 1h) zugeschrieben werden. Bedenkt man, dass in dieser Arbeit keinerlei Hilfsmaterialien wie Polymerbindemittel oder Industrieruß verwendet wurden, stellt sich das Material aus ZnCo_2O_4 -NW-Arrays/Kohlenstoffgewebe als vielversprechender Kandidat für hochleistungsfähige, flexible LIBs dar.

Kostengünstige, Co-basierte MTMOs zeigen auch eine ausgezeichnete elektrochemische Leistung als typische pseudokapazitive Materialien für moderne EKs. Unter den Cobaltiten hat der Spinell NiCo_2O_4 mit der allgemeinen Formel $\text{Co}^{2+}_{1-x}\text{Co}^{3+}_x[\text{Co}^{3+}\text{Ni}^{2+}_x\text{Ni}^{3+}_{1-x}]\text{O}_4$ ($0 < x < 1$), wobei die Kat-

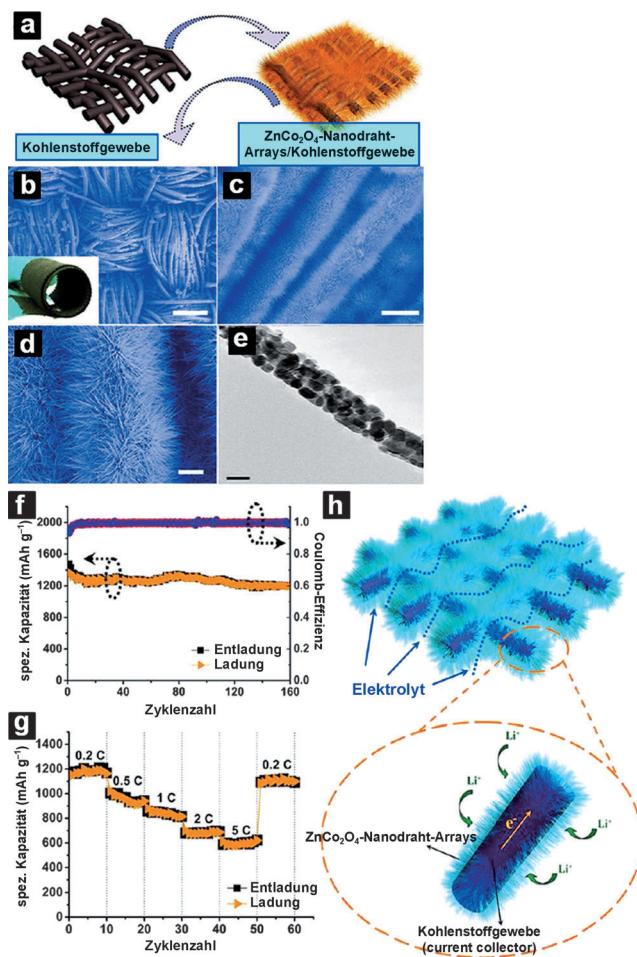


Abbildung 1. a) Synthese von flexiblen 3D-ZnCo₂O₄-NW-Arrays/Kohlenstoffgewebe. b-d) Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie-(FEREM)-Aufnahmen der ZnCo₂O₄-NW-Arrays, die auf Kohlenstoffgewebe gezüchtet wurden, sowie e) TEM-Aufnahme eines einzelnen NiCo₂O₄-NW. Der Einschub in (b) zeigt ein Photo eines mit einer Pinzette aufgerollten Produkts, was auf eine sehr gute Flexibilität schließen lässt. Die Maßstäbe: b) 200 µm, c) 20 µm, d) 5 µm, e) 50 nm. f) Zyklenleistung der ZnCo₂O₄-NW-Array/Kohlenstoffgewebe-Elektrode. g) Kapazität gegen Zyklenzahl bei verschiedenen Ladegeschwindigkeiten. h) Wiederaufladbare LIBs auf ZnCo₂O₄-NW-Array/Kohlenstoffgewebe-Basis und ihre Betriebsprinzipien. Wiedergabe mit Genehmigung.^[70] Copyright 2012, ACS.

ionen innerhalb der eckigen Klammern Oktaederplätze und die äußeren Kationen Tetraederplätze besetzen. Aufmerksamkeit im Zusammenhang mit modernen EK-Anwendungen auf sich gezogen. Wegen des Vorhandenseins von gemischten Valenzen des gleichen Kations in solchen Cobaltit-Spinellsystemen zeigt NiCo₂O₄ eine um mindestens zwei Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeit als monometallische Nickel- und Cobaltoxide. Als Leitfähigkeit sind 62 Scm⁻¹ für einkristalline NiCo₂O₄-Nanoplättchen bei Raumtemperatur^[17] und 0.6 Scm⁻¹ für polykristalline NiCo₂O₄-Filme bei 300°C dokumentiert.^[18] Zudem bieten die zahlreichen Redoxreaktionen, die sowohl von den Nickel- als auch von den Cobaltkationen ausgehen, vielversprechende elektrochemische Eigenschaften für ein alternatives pseudokapazitives Elektrodenmaterial.

Hu et al.^[10] berichteten über die erste Herstellung von NiCo₂O₄-Aerogelen durch einen einfachen, epoxidgetriebenen Sol-Gel-Prozess sowie über das Leistungsvermögen dieser Aerogele in EKs. Die typischerweise mesoporöse, sich als Vernetzung von NPs manifestierende Natur der resultierenden NiCo₂O₄-Aerogele mit verbesserter Kristallinität zeigt sich nach Kalzinierung bei 200°C (Abbildung 2a-e). Auch die Porengrößenverteilung der Aerogele fällt in den für EK-Anwendungen optimalen, engen Größenbereich von 2-

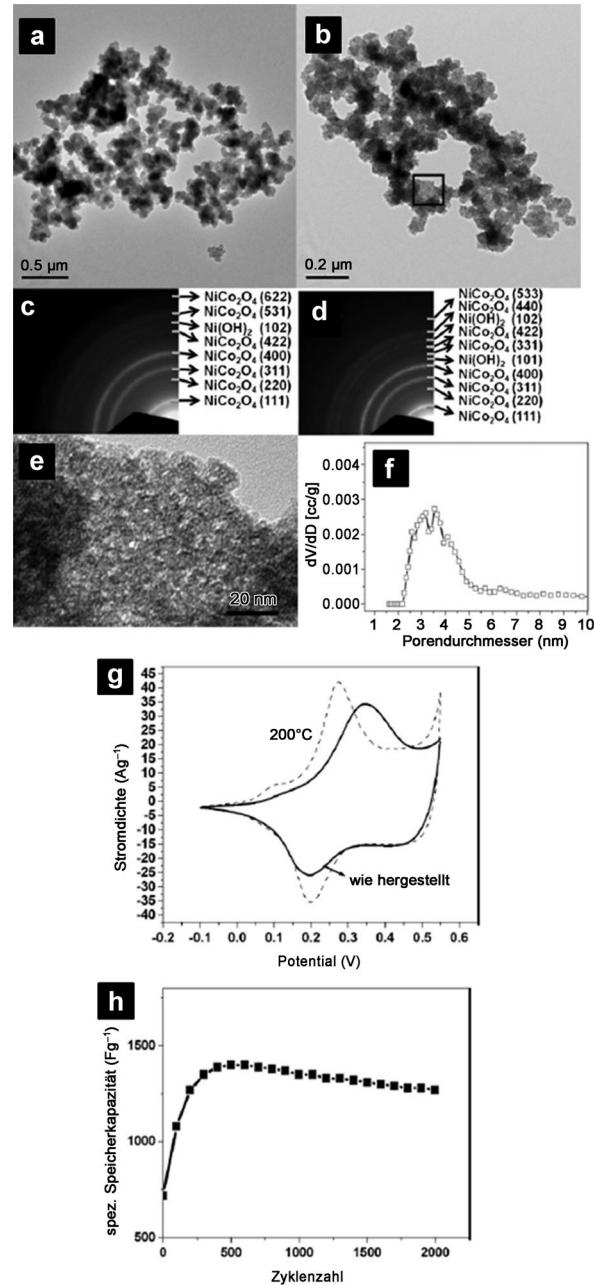


Abbildung 2. a, b) Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen und c, d) Feinbereichsbeugungs(SAED)-Muster a, c) von NiCo₂O₄ direkt nach der Herstellung sowie b, d) von nach Kalzinierung bei 200°C erhaltenem NiCo₂O₄. e) TEM-Aufnahme mit starker Vergrößerung, f) Porengrößenverteilung, g) Cyclovoltammetrie(CV)-Kurven und h) Zyklenleistung von NiCo₂O₄, erhalten nach Kalzinierung bei 200°C. Wiedergabe mit Genehmigung.^[10] Copyright 2010, Wiley.

5 nm (Abbildung 2 f).^[85,86] Demzufolge sind wohl die Koexistenz von Nickel- und Cobaltkationen, die mesoporösen Eigenschaften sowie die nanokristalline Natur für die außergewöhnlichen elektrochemischen Kapazitätseigenschaften verantwortlich. In Abbildung 2 g ist deutlich eine verbesserte Reversibilität der Redoxeigenschaften des resultierenden NiCo_2O_4 wegen der verbesserten Kristallinität nach Kalzinieren bei 200°C zu erkennen. Die mesoporösen NiCo_2O_4 -Aerogele haben nach 650 Zyklen Aktivierung eine eindrucksvoll hohe spezifische Speicherkapazität von 1400 F g⁻¹ (Abbildung 2 h). Der Abfall der spezifischen Speicherkapazität nach 2000 Zyklen bezüglich dieses Maximalwerts ist unbedeutend, was die erwünschte Stabilität des NiCo_2O_4 -Materials belegt. Nach dieser Pionierarbeit wurden verschiedene NiCo_2O_4 -Nanostrukturen, einschließlich plättchenähnlicher NPs,^[87] korallenähnlicher poröser Kristalle,^[41] geordneter mesoporöser Partikel,^[88] poröser 1D-NWs^[33,35,36] sowie einiger igelähnlicher Mikro-/Nanostrukturen,^[51–53] hergestellt und umfassend als pseudokapazitive Materialien für Hochleistungs-EKs untersucht. Auch darüber hinaus sind durch Verbesserung der spezifischen Oberfläche und der elektrischen Leitfähigkeit der NiCo_2O_4 -Elektrode noch signifikante Verbesserungen möglich. Dieses Ziel kann im Allgemeinen durch Verwendung einer Kohlenstoffmatrix mit Mesoporosität oder großer Oberfläche sowie hoher elektrischer Leitfähigkeit zum Dispergieren und/oder Aufnehmen der nanogroßen NiCo_2O_4 -Phase erreicht werden. Die maßgeschneiderten Hybridarchitekturen ermöglichen eine gute Exposition des nanoskaligen NiCo_2O_4 gegenüber dem Elektrolyten und einen leichten Transport von Ionen und Elektronen innerhalb solcher Hybridelektroden. Infolgedessen fanden verschiedene Kohlenstoffträger, wie OMCs,^[62] CNTs,^[64] Kohlenstoffaerogele,^[45] reduziertes Graphenoxid (rGO)^[89] sowie Kohlefasern (CFs)^[90] breite Verwendung zur Fixierung und Dispergierung von nanoskaligem NiCo_2O_4 , um so letztlich die elektrochemische Nutzung und Stabilität besonders bei hoher Leistungsabgabe zu verbessern.

1D-NW-Hybridmaterialien, die aus auf CFs gezüchteten NiCo_2O_4 -NRs (Abbildung 3 a,b) oder ultradünnen porösen NSs (Abbildung 3 c,d) bestehen, werden über ein einfaches Verfahren in Lösung, kombiniert mit nachfolgendem Temperiern, hergestellt.^[90] Dank der ultradünnen, mesoporösen und zweidimensionalen Merkmale sowie der großen spezifischen Oberfläche zeigt die NiCo_2O_4 -NS/CNF-Hybridstruktur sogar eine noch bessere elektrochemische kapazitive Leistung als die NiCo_2O_4 -NR/CNF-Materialien. Überraschenderweise betragen die spezifischen Speicherkapazitäten von NiCo_2O_4 -NS/CNF-Hybridren bei hohen Stromdichten von 1, 2, 4, 8, 10 bzw. 20 A g⁻¹ jeweils 1002, 905, 828, 725, 675 bzw. 520 F g⁻¹ (Abbildung 3 e). Bei 2 A g⁻¹ wird über 2400 Zyklen ein geringerer Speicherkapazitätsverlust von nur rund 3.6% beobachtet. Selbst bei einer höheren Stromdichte von 5 A g⁻¹ beträgt dieser Speicherkapazitätsverlust noch immer nur rund 7.25% (Abbildung 3 f).

Unglücklicherweise werden die meisten der oben genannten NiCo_2O_4 -Materialien für eine elektrochemische Evaluierung üblicherweise zu einer Pastenelektrode verarbeitet. Ein großer Teil der Oberfläche liegt daher als „inerte Oberfläche“ vor, die nicht im Kontakt mit den Elektrolytio-

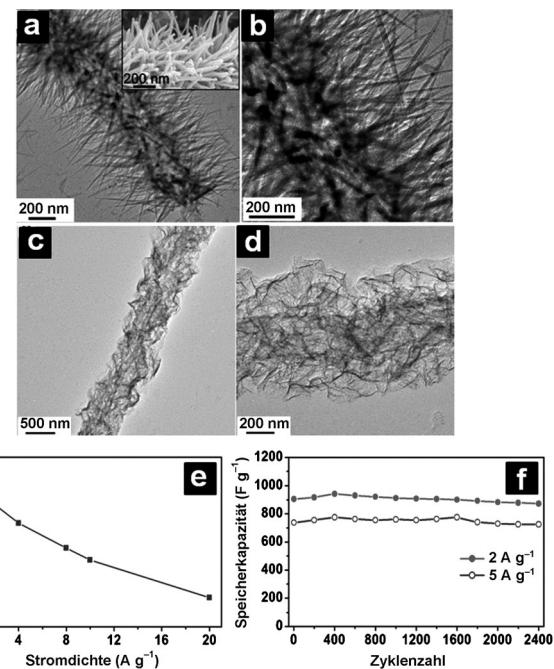


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen von a, b) NiCo_2O_4 -NRs/CF- und c, d) NiCo_2O_4 -NSs/CF-Hybridren. Der Einschub in (a) ist eine vergrößerte Ansicht der zugehörigen FEREM-Aufnahme. e) Die berechnete Speicherkapazität in Abhängigkeit von der Stromdichte. f) Die Speicherkapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. Wiedergabe der Abbildungen (c–f) mit Genehmigung.^[90] Copyright 2013, Nature Publishing Group.

nen steht und daher besonders bei hohen Geschwindigkeiten nicht an Faradayschen Reaktionen für eine effiziente Energiespeicherung teilnehmen kann. Ein neues Konzept zur Bewältigung dieses Problems besteht darin, elektroaktive NiCo_2O_4 -Nanostrukturen auf leitfähigen Stromsammlern zu züchten, die bei modernen EKs direkt als integrierte Elektroden genutzt werden. Die Herstellung mesoporöser NiCo_2O_4 -Nanoarchitekturen (z.B. NSs oder Nanonadeln) auf verschiedenen leitfähigen Substraten als Träger,^[38–40,91,92] z.B. über Elektroabscheidung, chemische Abscheidung oder einfache Lösungsrouten, wurde bereits intensiv untersucht.

Wir haben ein einfaches, allgemeingültiges Verfahren in Lösung, kombiniert mit nachfolgendem Temperiern, entwickelt, um miteinander verbundene, mesoporöse NiCo_2O_4 -NSs mit robuster Haftung auf verschiedenen leitfähigen Substraten (z.B. auf Ni-Schaum, Ti-Folie, Edelstahlfolie und flexilem Graphitpapier) als von Bindemittel und leitfähigen Mitteln freie Elektroden für EKs zu züchten.^[40] Die integrierte NiCo_2O_4 -NS/Nickelschaum-Elektrode (Abbildung 4 a–c) mit einer Massenbeladung von 1.2 mg cm⁻² zeigt bei 8.5 mA cm⁻² eine sehr hohe spezifische Speicherkapazität von 2.09 F cm⁻² und bei einer hohen Stromdichte von 25 mA cm⁻² von noch immer 1.28 F cm⁻² (d.h. ca. 24 A g⁻¹) sowie eine ausgezeichnete Zyklustabilität über kontinuierliche 3.000 Zyklen (Speicherkapazitätsverlust von ca. 6.7% bei 8.5 mA cm⁻² sowie ca. 17% bei 25 mA cm⁻²; Abbildung 4 d). Zudem können durch ein einfaches Verfahren in Lösung mit nachfolgendem Temperiern einkristalline Nanonadelarrays von NiCo_2O_4 auf Ti-Folie (Abbildung 4 e) oder Nickelschaum

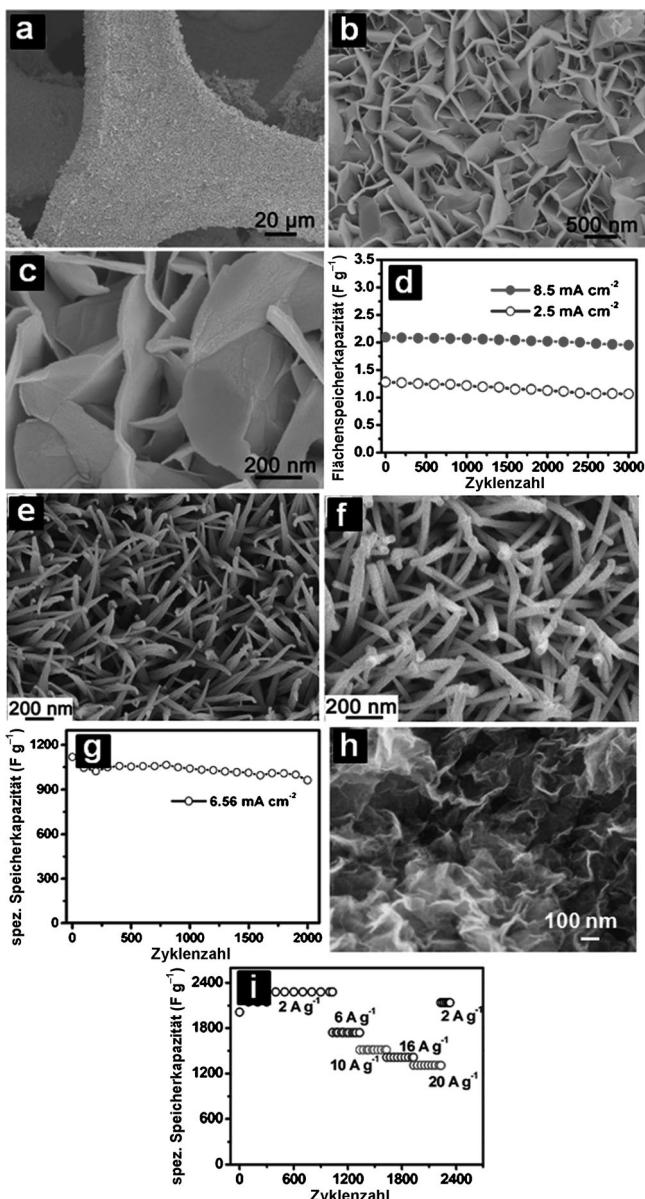


Abbildung 4. a–c) Typische FEREM-Aufnahmen und d) die spezifische Speicherkapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von NiCo_2O_4 -NSs auf Ni-Schaum. FEREM-Aufnahmen von einkristallinen NiCo_2O_4 -Nanonadelarrays, fixiert auf e) Ni-Schaum und f) Ti-Folie, und g) Zyklleistung von einkristallinen NiCo_2O_4 -Nanonadelarrays, fixiert auf Ni-Schaum. h) FEREM-Aufnahme und i) Zyklleistung von ultradünnen, auf Ni-Schaum gezüchteten NiCo_2O_4 -NSs. Wiedergabe der Abbildungen (a–d) mit Genehmigung.^[40] Copyright 2013, Wiley. Wiedergabe der Abbildungen (e–g) mit Genehmigung.^[38] Copyright 2012, RSC. Wiedergabe der Abbildungen (h, i) mit Genehmigung.^[39] Copyright 2012, Wiley.

(Abbildung 4 f) gezüchtet werden.^[38] Dank des kleinen Durchmessers der Nanonadeln und der wohldefinierten Arraystruktur liefert die NiCo_2O_4 -Nanonadelarray/Nickelschaum-Elektrode eine hohe räumliche Speicherkapazität von 1.01 F cm^{-2} , was einer gravimetrischen Speicherkapazität von 1118.6 F g^{-1} entspricht, mit einer guten Speicherkapazitätserhaltung von 89.4 % nach 2000 Zyklen bei einer Stromdichte von 6.56 mA cm^{-2} (Abbildung 4 g). Darüber hinaus

wurde ein einfaches Zweistufenverfahren aus Elektroabscheidung und nachfolgender Kalzinierung für ein Wachstum von ultradünnen, mesoporösen NiCo_2O_4 -NSs auf Ni-Schaum in technischem Maßstab entwickelt.^[39] Die ultradünnen, mesoporösen NSs bestehen aus 3–6 Schichten von atomaren NiCo_2O_4 -Lagen und weisen zwischen den Partikeln zahlreiche Mesoporen mit einer Größe von 2–5 nm auf. Diese ultradünnen, mesoporösen NiCo_2O_4 -NSs auf einem Träger aus Ni-Schaum (Abbildung 4 h) lassen einen schnellen Elektronen- und Ionentransport, eine große elektroaktive Oberfläche und eine ausgezeichnete strukturelle Stabilität erwarten. Folgerichtig wird eine verbesserte pseudokapazitive Leistung (Abbildung 4 i) mit hoher spezifischer Speicherkapazität und ausgezeichneter Zyklleistung bei hohen Stromdichten erreicht.

Cobalt-basierte Spinell-MTMOs wurden auch im Hinblick auf effiziente Elektrokatalysatoren für die ORR in alkalischen wässrigen und sogar nichtwässrigen Elektrolyten untersucht. Es wurde umfassend darüber berichtet, dass das Ersetzen von Co in Co_3O_4 durch Mn, Cu und Ni zu einer hohen Elektroaktivität und Stabilität für die ORR führt.^[14, 15, 76, 93, 94] Trotz dieser zahlreichen Forschungsarbeiten zeigen Co-basierte MTMOs nach wie vor eine viel geringere Massenaktivität als Pt-Materialien. Zum Beispiel ergibt ein MnCo_2O_4 /Industrieruß-Katalysator^[94] mit einer Beladung von 14 mg cm^{-2} in 6 M KOH-Lösung bei 60°C eine Stromdichte von 300 mA cm^{-2} , während Pt/CNT/C mit einer Beladung von nur 0.1 mg cm^{-2} eine Stromdichte von 125 mA cm^{-2} bei 25°C erzielt.^[94] Zwar sind die Kosten für die Elektrode gering, aber wegen des Widerstands beim Sauerstoff- und Elektrolyttransport ist nur eine bestenfalls akzeptable Beladung des Elektrokatalysators in der Elektrode möglich.^[14] Daher ist es notwendig, Spinell-MTMO-Elektrokatalysatoren mit einer deutlich verbesserten gravimetrischen/volumetrischen katalytischen Aktivität zu entwickeln.

In diesem Zusammenhang synthetisierten Dai et al.^[15] ein neues Hybrid aus MnCo_2O_4 /N-dotierten, reduzierten Graphenoxid(N-rGO)-Blättern als hoch effizienten Elektrokatalysator für die ORR in wässriger KOH-Lösung, indem sie die deutlich höhere elektrokatalytische Aktivität von MnCo_2O_4 gegenüber der von reinem Co_3O_4 sowie die starke Kopplung mit N-rGO nutzten. Das Nukleations- und Wachstumsverfahren führt zu einer kovalenten Wechselwirkung zwischen MnCo_2O_4 -NPs und N-rGO-Blättern, was eine sehr viel höhere Aktivität und Lebensdauer ergibt als die einfache physikalische Mischung von MnCo_2O_4 -NPs und N-rGO (Abbildung 5 a,b). Darauf hinaus beeinflusst die Mn-Substitution Größe und Phase von MnCo_2O_4 und erhöht die Aktivität der katalytischen Stellen der Hybridmaterialien, was letztlich die ORR-Aktivität gegenüber jener des Hybrids aus reinem Co_3O_4 /N-rGO enorm erhöht. Das MnCo_2O_4 /N-rGO-Hybrid kann hinsichtlich der ORR-Stromdichte bei gleicher Massenbeladung sogar Pt/C bei einem Potential von < 0.75 V (gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE)) und mit einer Pt/C überlegenen Stabilität übertreffen, wie in Abbildung 5 b gezeigt. Noch wichtiger ist, dass Messungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode darauf schließen lassen, dass die von MnCo_2O_4 /N-rGO katalysierte ORR im Wesentlichen über den 4e^- -Weg verläuft.

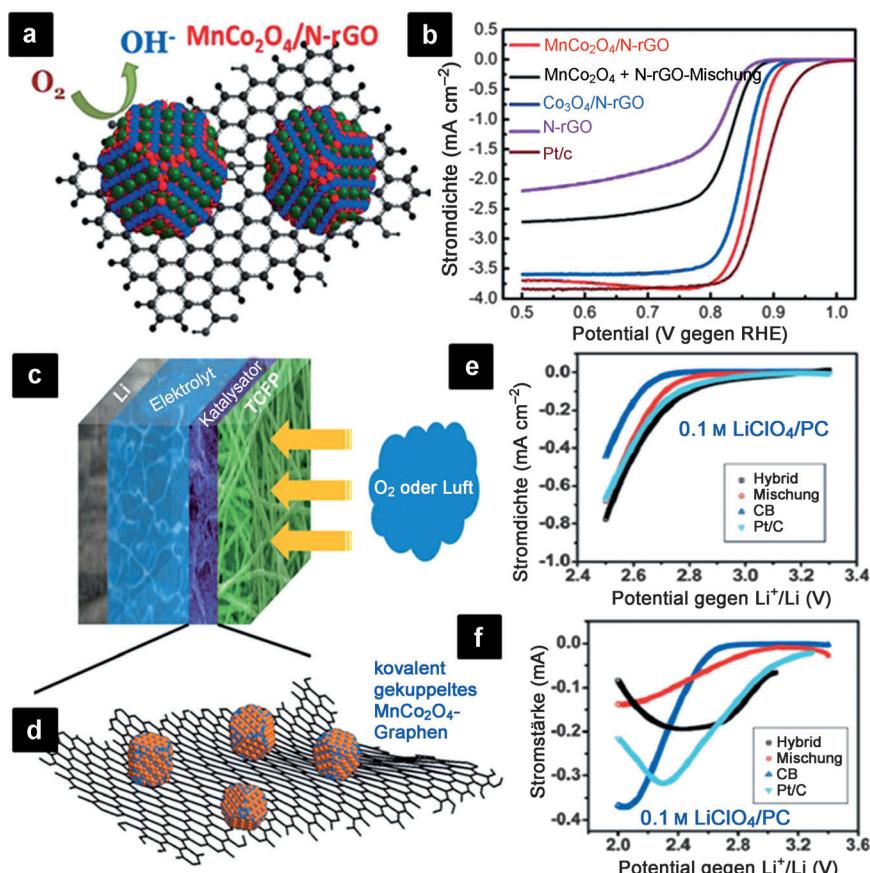


Abbildung 5. a) Schematische Struktur des $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{N-rGO}$ -Hybrids. b) Vergleichende Voltammogramme (rotierende Scheibenelektrode) des $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{N-rGO}$ -Hybrids und anderer Elektrokatalysatoren in O_2 -gesättigter 1 M KOH bei 5 mVs^{-1} und 1600 U/min. c–f) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GN}$ -Hybrid als Kathodenkatalysator für Li-O_2 -Batterien. c) Schematische Strukturen der Li-O_2 -Zelle mit dem $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GN}$ -Hybridelektrokatalysator (TCFP = Teflon-beschichtetes Kohlenstofffaserpapier) und d) des $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GN}$ -Hybridmaterials. ORR-katalytische Aktivität des Hybrids verglichen mit der von Kontrollkatalysatoren in 0.1 M LiClO_4/PC -Lösung (PC = Propylencarbonat). Katalysatoren wurden auf e) Teflon-beschichtetes Kohlefaserpapier sowie f) eine Glaskohlenstoffelektrode geladen. Wiedergabe der Abbildungen (a,b) mit Genehmigung.^[15] Copyright 2012, ACS. Wiedergabe der Abbildungen (c-f) mit Genehmigung.^[76] Copyright 2012, RSC.

Des Weiteren stellten Dai und Mitarbeiter^[76] über ein zweistufiges Lösungsverfahren ein $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GN}$ -Hybrid her und nutzten dieses als Kathoden-Elektrokatalysator für die ORR in Li-O_2 -Batterien mit einem nichtwässrigen Elektrolyten (Abbildung 5c,d). Die Li-O_2 -Zelle mit dem Hybrid-Elektrokatalysator weist ähnlich geringe Lade/Entlade-Überspannungen wie die Pt/C-katalysierte Zelle auf, bei jedoch sehr viel längerer Lebensdauer in einem ähnlichen Elektrolyten bei vergleichbaren gravimetrischen Stromdichten. Wegen der starken elektrochemischen Kopplung zwischen den GNs und den MnCo_2O_4 -NPs im Hybrid übertrifft der Elektrokatalysator andere Metalloxid- und Kohlenstoff-basierte Elektrokatalysatoren unter vergleichbaren Messbedingungen (Abbildung 5e,f), was Li-O_2 -Zellen mit hoher Kapazität, geringer Überspannung und guter Zyklenstabilität ermöglicht.

3.2. Manganite

Mangan (Mn) ist umweltfreundlicher, deutlich preisgünstiger (ca. 20-mal billiger) und häufiger als Cobalt. Darüber hinaus weisen Mn-basierte Elektroden (Anoden) geringere Betriebsspannungen (1.3–1.5 V für die Lithiumextraktion) als CoO_x (2.2–2.4 V) auf.^[95] Infolgedessen können LIBs mit diesen Mn-basierten Anoden eine höhere Ausgangsspannung und eine höhere Energiedichte liefern. Wegen dieser beträchtlichen Vorteile sind Manganite der Übergangsmetalle und/oder Post-Übergangsmetalle, d.h. $\text{M}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}$, Ni und Zn),^[9,11,22,34,42,46,56,95–98] vielversprechende Hochkapazitätsanoden für LIBs. Abu-Lebdeh et al.^[22] präsentierten ein einfaches Cofällungsverfahren zur Synthese von CoMn_2O_4 , NiMn_2O_4 und ZnMn_2O_4 . Unter diesen gemischten Metalloxid-Spinellen zeigt ZnMn_2O_4 eine signifikante Verbesserung der Kapazitätserhaltung gegenüber einfacherem ZnO und Mn_2O_3 , während CoMn_2O_4 und NiMn_2O_4 eine geringere bzw. rascher abnehmende Kapazität als ZnMn_2O_4 ergeben. Zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von CoMn_2O_4 synthetisierten wir über ein einfaches Cofällungs- und Temperverfahren neuartige doppelschalige CoMn_2O_4 -Mikrohohlkuben mit nanometergroßen Baueinheiten (Abbildung 6a–e).^[9] Wegen der durch Wärmebehandlung im Ungleichgewicht verursachten heterogenen Kontraktion (Abbildung 6a) werden die doppelschaligen CoMn_2O_4 -Mikrohohlkuben erhalten, die eine reversible Kapazität von ca. 830 mA g^{-1} bei einer Stromdichte von 200 mA g^{-1} zeigen, die nach 50 Zyklen immer noch bis zu 624 mA g^{-1} beträgt. Die Lithiumspeichereigenschaften der doppelschaligen CoMn_2O_4 -Mikrohohlkuben sind denen von submikrometergroßen CoMn_2O_4 -Partikeln^[22] und quasihohlen CoMn_2O_4 -Mikrokugeln überlegen.^[56] Selbst bei einer hohen Stromdichte von 800 mA g^{-1} wird nach 50 Zyklen noch immer eine Entladekapazität von 406 mA g^{-1} erreicht. Das beachtliche elektrochemische Leistungsvermögen (Abbildung 6f) des resultierenden CoMn_2O_4 -Materials kann den folgenden beiden Aspekten zugeschrieben werden: 1) Die nanometergroßen Untereinheiten erleichtern die Umwandlungsreaktion und ermöglichen die reversible Bildung/Auflösung des polymeren gelähnlichen Films auf der Oberfläche des elektroaktiven Materials, was beides zur großen spezifischen Kapazität beiträgt; 2) das hohle Innere und die Porosität der Schalen können die großen Volumenänderungen der Anoden aufgrund der Umwandlungsreaktion während der wiederholten Li^+ -Insertion/Extraktion abfangen, was Pulversierung verringert und die Zyklenleistung verbessert.

Ein interessantes Mitglied dieser Manganite ist ZnMn_2O_4 , das wegen des geringen Preises, des häufigen Vorkommens und der Umweltverträglichkeit sowohl der Zn- als auch der

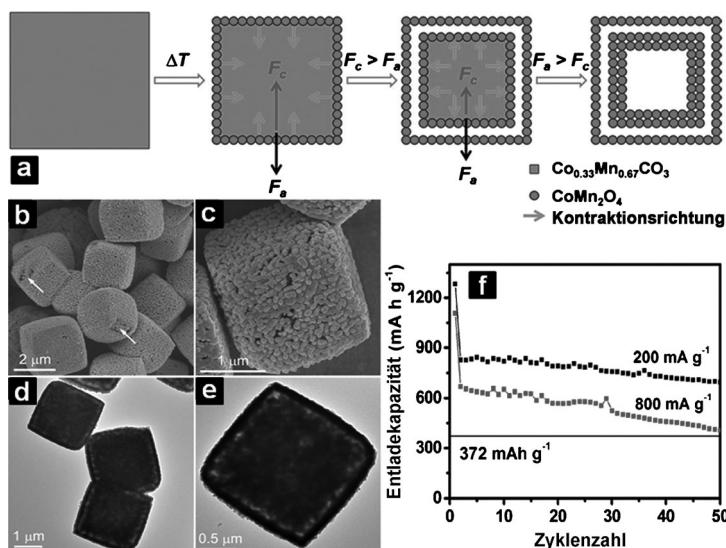


Abbildung 6. a) Herstellung von doppelschaligen CoMn_2O_4 -Mikrohohlkuben. Typische b, c) FEREM- und d, e) TEM-Aufnahmen. f) Spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für doppelschalige CoMn_2O_4 -Mikrohohlkuben. Wiedergabe mit Genehmigung.^[9] Copyright 2012, Wiley.

Mn-Spezies als Anodenmaterial für LIBs untersucht wurde. Es hat eine normale Spinellstruktur, wobei das zweiwertige Zn^{2+} die Tetraederplätze und das dreiwertige Mn^{3+} die Oktaederplätze in der kubischen Spinellstruktur besetzen. Dieses Material kann Li^+ nicht nur durch Umwandlungsreaktionen ($\text{ZnMn}_2\text{O}_4 + 8\text{Li}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{Mn} + 4\text{Li}_2\text{O}$; $\text{Zn} + \text{Li}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^-$ und $\text{Mn} + \text{Li}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^-$), sondern auch durch Legierungsreaktionen zwischen Zn und Li ($\text{Zn} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{LiZn}$) speichern, was zu einer hohen theoretischen Kapazität von 784 mAh g^{-1} führt. ZnMn_2O_4 -Materialien mit verschiedenen Nanostrukturen (z.B. NPs,^[42,97] NWs^[34]) sowie hierarchischen Mikro-/Nanostrukturen (z.B. Nanoplatteanordnungen,^[46] blumenähnlichen Überstrukturen,^[59] hohlen Mikrokugeln^[95] und Ball-in-Ball-Mikrohohlkugeln^[11]) wurden umfassend als Anodenmaterialien für Hochleistungs-LIBs untersucht.

Erst kürzlich wurde ein templatfreies Verfahren vorgestellt, um Ball-in-Ball- ZnMn_2O_4 -Mikrohohlkugeln herzustellen (Abbildung 7 a-d).^[11] Die Ball-in-Ball-Mikrohohlkugeln bestehen typischerweise aus kleinen NP-Baueinheiten mit einer mittleren Größe von ca. 30 nm und zeigen eine Mesoporosität mit einer engen Porengrößenverteilung um ca. 16 nm. Bei der Evaluierung als Anodenmaterial für LIBs zeigen die Ball-in-Ball- ZnMn_2O_4 -Mikrohohlkugeln eine deutlich verbesserte elektrochemische Leistung mit hoher Kapazität, ausgezeichneter Zyklenstabilität und guter Entladungsrate. Wie in Abbildung 7 e dargestellt, erreicht die Kapazität nach 120 Zyklen bei 400 mA g⁻¹ einen Wert von bis zu 750 mAh g^{-1} , was nahe der theoretischen Kapazität liegt. Anschließend wurde die gleiche Zelle weiter bei verschiedenen Stromdichten einem Test der Entladungsrate unterzogen (Abbildung 7 f), wobei bei den Stromdichten 600, 800, 1000 bzw. 1200 mA g⁻¹ mittlere spezifische Kapazitäten von 683, 618, 480 bzw. 396 mAh g⁻¹ erreicht wurden. Wird die Stromdichte schrittweise wieder auf 400 mA g⁻¹ verringert, erhält

man wieder eine spezifische Kapazität von bis zu 790 mAh g^{-1} . Diese außergewöhnliche elektrochemische Leistung der Ball-in-Ball-Mikrohohlkugeln sollte der ungewöhnlichen Mikrostruktur zugeschrieben werden. Die geringe mittlere Größe der primären NPs in den Ball-in-Ball-Mikrohohlkugeln bietet einen kurzen Li^+ -Diffusionsweg, und der leere Raum wirkt als Reservoir für den Elektrolyten, was zu einer guten Entladungsrate führt. Darüber hinaus könnte die ungewöhnliche Ball-in-Ball-Hohlarchitektur die Strukturintegrität durch eine teilweise Schwächung der mechanischen Spannung, die durch die Volumenänderungen bei der wiederholten Li^+ -Insertion und -Extraktion während des Zyklierens induziert wird, signifikant verbessern, was wesentlich zu der ausgezeichneten Zyklenstabilität beitragen könnte. Was noch wichtiger ist: Diese Strategie kann

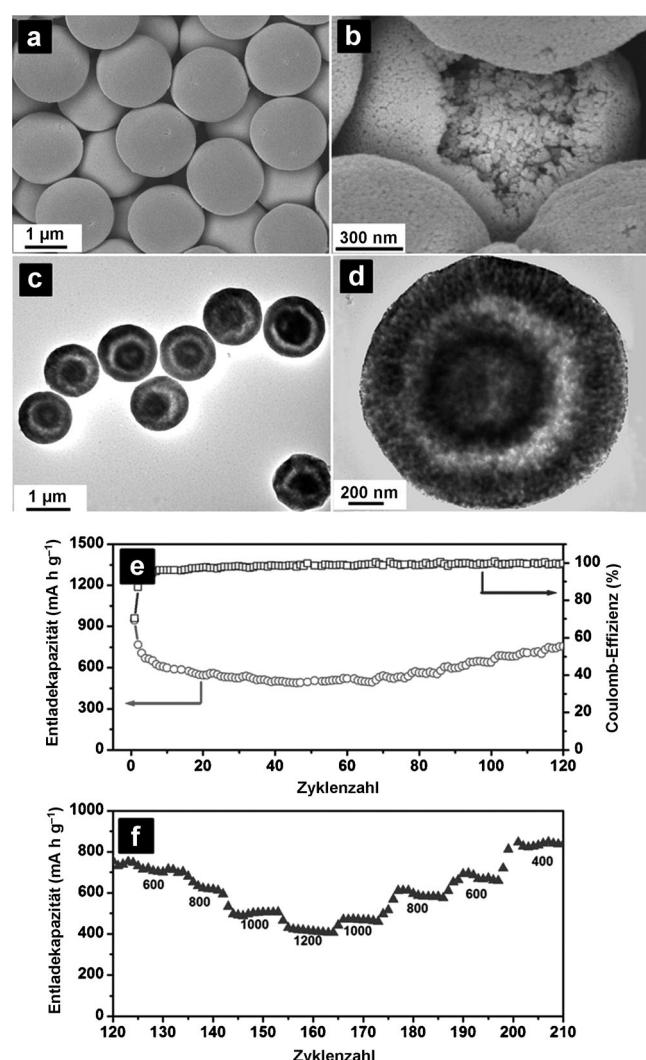


Abbildung 7. Typische a, b) FEREM- und c, d) TEM-Aufnahmen von Ball-in-Ball- ZnMn_2O_4 -Mikrohohlkugeln. e) Zyklenleistung bei 400 mA g^{-1} und zugehörige Coulomb-Effizienz. f) Entladungsratentest bei verschiedenen Stromdichten, angegeben in A g^{-1} , für die gleiche Zelle nach Zyklieren über 120 Zyklen bei 400 mA g^{-1} wie in (e) gezeigt. Wiedergabe mit Genehmigung.^[11] Copyright 2012, Wiley.

als einfacher und skalierbarer Synthesearansatz mit kleineren Modifizierungen ohne Weiteres auf die Herstellung anderer komplexer Hohlstrukturen von funktionellen Mehrkomponenten-Oxidmaterialien ausgeweitet werden.

Die Anwendung von Mn-basierten MTMOs in EKs wurde ebenfalls dokumentiert. NiMn_2O_4 -Spinell bietet gegenüber gemischten Ni-Mn-Oxiden oder mesoporösen Mn_3O_4 -Materialien mehrere Vorteile, wie eine gute Leitfähigkeit, geringe Kosten, eine gute Strukturstabilität und eine relativ hohe spezifische Speicherkapazität.^[44,98] Zum Beispiel entwickelten Liu et al.^[44] ein Epoxid-getriebenes Sol-Gel-Verfahren gekoppelt mit einer Kalzinierung zur Synthese eines NiMn_2O_4 -Aerogels mit Mesoporen mit einer Größe von 8 bis 10 nm und einer SSA von $201 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Das NiMn_2O_4 -Aerogel ergibt eine spezifische Speicherkapazität von bis zu 243 F g^{-1} bei 5 mVs^{-1} . Nach 5000 Zyklen bei 20 mVs^{-1} in einer wässrigen $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung kann noch immer eine Speicherkapazität von 169 F g^{-1} und 96% des anfänglichen Werts erhalten werden.

Ähnlich wie Cobaltite sind die Spinell-Manganite vielversprechende alternative Elektrokatalysatoren und wurden in dieser Funktion für die ORR untersucht. Erst kürzlich stellten Chen et al.^[16] eine einfache und schnelle Raumtemperaturmethode zur selektiven Synthese von CoMn_2O_4 -NPs mit kubischen oder tetragonalen Strukturen vor und untersuchten deren elektrokatalytische ORR-Leistung in alkalischen Medien. Die CoMn_2O_4 -NPs zeigen eine beträchtliche katalytische Aktivität hinsichtlich der ORR, und zwar infolge ihrer großen SSA und der zahlreichen Defekte. Von besonderer Bedeutung ist, dass kubische CoMn_2O_4 -Spinelle die tetragonale Phase bei der intrinsischen ORR-Elektrokatalyseaktivität übertreffen. Die phasenabhängige ORR-Elektrolyseaktivität des hergestellten CoMn_2O_4 wurde sowohl in experimentellen als auch in theoretischen First-Principles-Untersuchungen interpretiert. Im Allgemeinen verläuft die elektrokatalytische ORR in einem alkalischen System über eine mehrstufige Reaktion: Zunächst werden aus O_2 , das auf aktiven Stellen der Katalysatoroberfläche adsorbiert ist, HO_2^- -Intermediate gebildet, die im Anschluss weiter reduziert oder zu OH^- -Ionen zersetzt werden. So korreliert die elektrokatalytische Aktivität der ORR mit der Zahl der verfügbaren katalytischen Stellen und der Adsorptionsaffinität für Sauerstoff.

Wie aus Abbildung 8a-d ersichtlich, können Cobaltdefektstellen Sauerstoff geringfügig stärker binden als Mangandefektstellen, wobei sowohl auf Cobalt- als auch auf Manganstellen die kubische (113)-Oberfläche deutlich mehr stabile molekulare Sauerstoffaddukte bildet als die tetragonale (121)-Oberfläche, wie durch die Bindungsenergien (E_b) eines Sauerstoffmoleküls auf Co/Mn-Defektstellen gezeigt. Zudem weist die kubische Phase auch eine Vergrößerung des durch adsorbierten Sauerstoff induzierten d -Bands auf, was auf eine stärkere Metall- O_2 -Bindung als bei der tetragonalen Spinellphase schließen lässt, wie in Abbildung 8e,f zu sehen. Des Weiteren enthalten die untersuchten Oberflächen beider Phasen die gleiche Zahl von katalytischen Stellen pro Oberflächenelementarzelle, wobei die Fläche der (113)-Elementarzelle kleiner ist. Daher übertrifft bei einer gegebenen Oberfläche die Zahl von verfügbaren aktiven Positionen auf

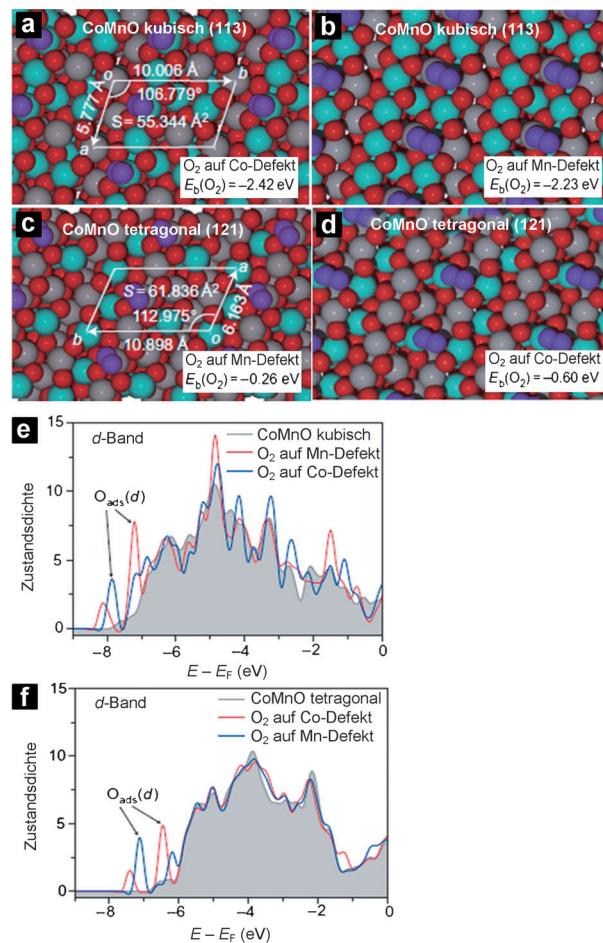


Abbildung 8. First-Principles-Untersuchungen der Oberflächensauerstoffadsorption auf verschiedenen Positionen der kubischen und tetragonalen Phase von CoMn_2O_4 . a-d) Geometrien und Bindungsenergien von Sauerstoffmolekülen (violett) auf Cobalt- (cyanblau) oder Mangandefektstellen (grau). Die roten Kugeln repräsentieren Gittersauerstoff; S = Fläche der Elementarzelle. e, f) Zugehörige Zustandsdichten von freiem CoMn_2O_4 und mit adsorbiertem Sauerstoff. Wiedergabe mit Genehmigung.^[16] Copyright 2011, Nature Publishing Group.

der kubischen (113)-Oberfläche die der Positionen auf der tetragonalen (121)-Oberfläche. Dies alles zusammengekommen ist für die verbesserte ORR-katalytische Aktivität des kubischen CoMn_2O_4 -Spinells verantwortlich. Der kubische CoMn_2O_4 -Spinell wurde in einer Luftelektrode zur Konstruktion von Zn-Luft-Knopfzellen verwendet, die eine stabile galvanostatische Entladekurve sowie eine beträchtliche spezifische Energiedichte liefern, was das Potenzial einer Anwendung in Metall-Luft-Batterien belegt.

Da der CoMn_2O_4 -Spinell ein Halbleiter ist und weil eine gute katalytische Aktivität einen schnellen Elektronentransport benötigt, erfordern CoMn_2O_4 -Spinell-NPs das Aufbringen auf eine leitfähige Oberfläche, vorzugsweise eine Kohlenstoffoberfläche. Unter den unzähligen Kohlenstoffmaterialien finden GNs mit großer SSA, hoher mechanischer Festigkeit und elektrischer Leitfähigkeit sowie intrinsischer ORR-Aktivität aufgrund der zahlreichen Defekte viel Aufmerksamkeit.^[73] Die veröffentlichten Daten lassen jedoch darauf schließen, dass die Aktivität von GNs allein unzurei-

chend ist.^[77,99] Goodenough et al. haben einen zweistufigen Syntheseweg entwickelt, um CoMn₂O₄-Spinell-NPs direkt auf der Oberfläche von GNs zu züchten und verwendeten das Nanokompositmaterial als ORR-Elektrokatalysator in Li-O₂-Batterien mit sowohl wässrigen als auch nichtwässrigen Elektrolyten.^[77] Tests mit rotierender Scheibenelektrode deuten darauf hin, dass sich solch ein nanostrukturierter Hybridelektrokatalysator durch eine beträchtliche ORR-katalytische Aktivität für primäre oder sekundäre Lithium-Luft-Batterien mit hoher Energiedichte auszeichnet.

3.3. Ferrite

Kürzlich fanden Eisenoxide mit beeindruckenden elektrochemischen Eigenschaften großes Interesse; sie vereinten in sich Vorteile wie geringe Kosten, Umweltverträglichkeit und sehr gute Verfügbarkeit. Bei Anwendung als Anodenmaterial beschränkten jedoch das höhere Oxidationspotential, eine begrenzte Leitfähigkeit sowie die Reaktionskinetik die Ausgangsspannung und Stromdichte der Batterie.^[100,101] Auch die mangelnde Kapazitätserhaltung ist nach wie vor ein wesentliches Problem, das durch eine gravierende Pulversierung der Elektrode im Zusammenhang mit der immensen Volumenexpansion/-schrumpfung während des Lade-/Entladezyklusses verursacht wird. Dementsprechend wurde die MFe₂O₄-Spinellreihe (M = Co,^[23,65,67,102–105] Ni,^[37,66,102,106,107] Cu,^[23,43,55,108] Mg,^[60,109] Mn,^[48,110] Ca^[111] und Zn)^[12,47,54,112,113] hinsichtlich einer Verwendung als Anodenmaterial für LIBs umfassend untersucht. Es ist zu erwarten, dass sich durch das zweite Metallkation die Nachteile von einfachen, Fe-basierten Oxiden effizient überwinden lassen und dass eine sorgfältige Auswahl von geeigneten Kombinationen verschiedener Metallspezies eine höhere spezifische Kapazität, Zyklusstabilität und Leistungsfähigkeit ergibt.

Ähnlich wie ZnMn₂O₄ sticht auch ZnFe₂O₄ unter den Ferriten als Anodenmaterial hervor. Zusätzlich zu einigen üblichen Vorteilen wie einer geringen Toxizität, einer einfachen Synthese und geringer Kosten zeigt ZnFe₂O₄ auch eine relativ niedrige Arbeitsspannung von ca. 1.5 V, was viel weniger ist als diejenige von Co-basierten Anoden (ca. 2.1 V),^[78] Fe₂O₃-Nanoröhrenarrays (ca. 1.74 V)^[100] und Fe₂O₃-Nanoflocken (ca. 2.1 V).^[101] Daher ist eine verbesserte Ausgangsspannung der vollständigen Zelle zu erwarten, wenn diese mit einem herkömmlichen Kathodenmaterial wie LiCoO₂ verbunden wird.^[54,112,113] Darüber hinaus liefert ZnFe₂O₄ eine hohe theoretische spezifische Kapazität von 1072 mA h g⁻¹, da wie bei dem schon oben erwähnten ZnMn₂O₄ sowohl Umwandlungs- als auch Legierungsreaktionen zur reversiblen Speicherung von Lithium beitragen.^[12] Seit dem ersten Bericht über eine Verwendung von nanokristallinem ZnFe₂O₄ und Ag-dotierten ZnFe₂O₄-Dünnschichten als Anoden für LIBs^[12] gab es zahlreiche Versuche, die Leistung der ZnFe₂O₄-Anodenmaterialien mit verschiedenen Strukturen und Morphologien auf Grundlage verschiedener Synthesestrategien weiter zu optimieren, z.B. mit NPs, die über eine Harnstoffverbrennungsmethode hergestellt wurden,^[113] Oktaedern, die über eine einstufige Hydrothermalroute synthetisiert wurden,^[47] oder Mikrohohlkugeln, die mithilfe einer

Hydrothermalreaktion mit nachfolgendem Temvern hergestellt wurden.^[54]

Srinivasan et al.^[12] haben eine vergleichsweise kostengünstige und einfache Elektrospritztechnik zur Synthese von Nanogeweben entwickelt, die aus verwobenen ZnFe₂O₄-NFs bestehen, und die erhaltenen Nanogewebe anschließend als umweltverträgliche Anode in LIBs eingesetzt. Wie in Abbildung 9a-d gezeigt, ordnen sich die elektrogesponnenen, polykristallinen ZnFe₂O₄-NFs, die aus 11 nm großen Nanokris-

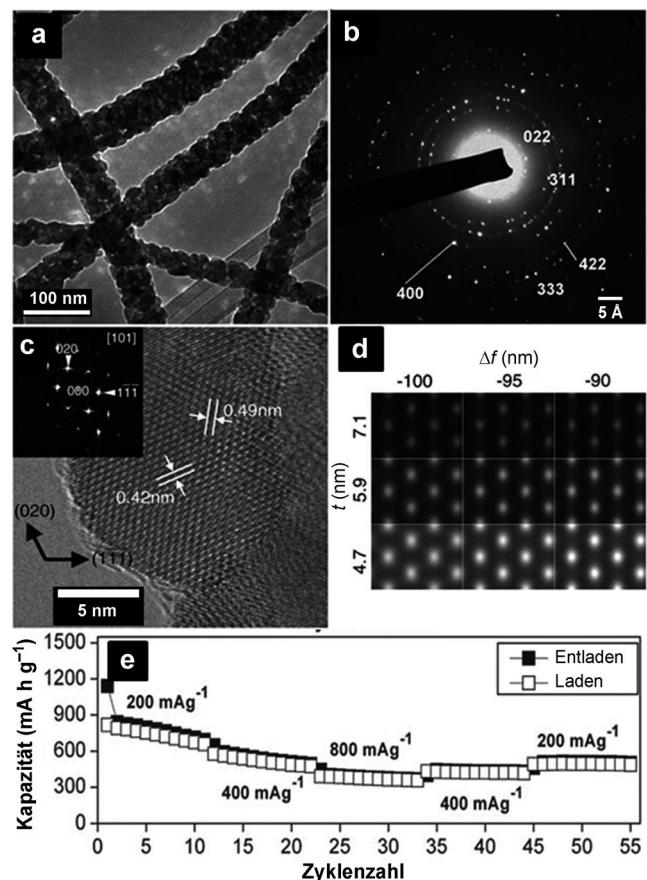


Abbildung 9. a) TEM-Aufnahmen von ZnFe₂O₄-NFs. b) SAED-Beugungsmuster. c) HR-TEM-Aufnahme, aufgenommen entlang der [101]-Zonenachse; der Einschub entspricht dem Fast-Fourier-Transform-Muster. d) Das simulierte HR-TEM-Muster zeigt, dass die Dicke dieses Kristalls zu ca. 5 nm berechnet werden kann. e) Die Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für ZnFe₂O₄-NF bei verschiedenen Stromdichten. Wiedergabe mit Genehmigung.^[12] Copyright 2011, RSC.

tall-Baueinheiten bestehen, selbst zu einem verflochtenen porösen Nanogewebe mit einem kontinuierlichen Gerüst an. Die elektrogesponnene Nanogewebe-Anode aus ZnFe₂O₄-NFs zeigt eine ausgezeichnete Zyklierbarkeit und bewahrt über bis zu 30 Zyklen bei 60 mA g⁻¹ eine reversible Kapazität von 733 mA h g⁻¹. Darüber hinaus zeigt die Entladungsrate, die mithilfe galvanostatischer Zyklisierung bei verschiedenen Stromdichten über 55 Zyklen untersucht wurde (Abbildung 9e), bei 800 mA g⁻¹ eine hohe Kapazität von ca. 400 mA h g⁻¹. Die verbesserte elektrochemische Leistung von ZnFe₂O₄-NFs kann dem kontinuierlichen Gerüst aus Nano-

gewebe mit offenen Poren für eine Lithiierung/Delithiierung zugeschrieben werden. Dieses Beispiel zeigt, welche Bedeutung die Bereitstellung von elektrischer Verdrahtung in LIBs beim längeren Zyklieren hat.

Einige andere Ferrite, darunter NiFe_2O_4 ,^{[24,107,114] CoFe_2O_4 ^[21] und MnFe_2O_4 ,^[115–117] werden auch als pseudokapazitive Materialien für Hochleistungs-EKs untersucht. Unter diesen drei Ferriten zeigt MnFe_2O_4 eine ungewöhnlich hohe Pseudospeicherkapazität, die aus dem Elektronentransfer der Mn-Ionen auf den Tetraederplätzen der Spinellstruktur resultiert, die durch die Interkalation von Kationen wie Na^+ und K^+ aus der wässrigen Lösung ausgeglichen wird, während andere Ferrite dies nicht tun.^[115] Kristallographische und elektrochemische Daten belegen, dass die pseudokapazitive Speicherkapazität aus der kristallinen und nicht aus der amorphen MnFe_2O_4 -Phase resultiert und eine gravimetrische Speicherkapazität von mehr als 100 F g^{-1} oder eine Oberflächenspeicherkapazität von ca. $112 \mu\text{F cm}^{-2}$ ergeben kann. Von großem Interesse ist, dass MnFe_2O_4 mit einer spezifischen Speicherkapazität von 126 F g^{-1} im organischen Elektrolyt LiPF_6 in einer Mischung aus Ethylcarbonat/Ethylemethylcarbonat bei einem Arbeitsspannungsfenster von bis zu 4.5 V gegen Li/Li^+ auch typische kapazitive Eigenschaften aufweist.^[116] Des Weiteren wurde eine asymmetrische Acetylenruß/ MnFe_2O_4 -Zellkonfiguration mit solch einem organischen Elektrolyten hergestellt. Die Zelle zeigt eine überlegene Stabilität unter schnellem Zyklieren in einem Arbeitsspannungsfenster von 2.5 V, was mit den kleinen Volumenveränderungen von MnFe_2O_4 während des Lade-/Entladeprozesses zusammenhängt. Das organische Elektrolytsystem für pseudokapazitive MTMOs ist äußerst nützlich für eine signifikante Verbesserung der Energiedichten von EKs, weil in organischen Elektrolyten gleichzeitig ein großes Arbeitsspannungsfenster und eine hohe spezifische Speicherkapazität erreicht werden.}

3.4. Stannate

Zusätzlich zu den bisher vorgestellten MTMOs, die typischerweise zwei Sorten von Übergangsmetallkationen enthalten, haben auch gemischte, auf Zinn basierende Metalloxide dank ihrer außergewöhnlichen Lithiumspeichereigenschaften breites Interesse gefunden. Üblicherweise resultiert die Lithiumspeicherung von einfachen, zinnbasierten Metalloxiden im Wesentlichen auf der reversiblen Legierungs-/Entlegierungsreaktion zwischen Lithium und metallischen Sn-Nanokristallen, die aus der ersten, irreversiblen Reduktion von Zinnoxiden erhalten werden. Diese Materialklasse liefert im Allgemeinen eine hohe Kapazität (z.B. ca. 790 mAh g^{-1} für SnO_2) bei einem relativ niedrigen Potential von $< 1.0 \text{ V}$ (gegen Li/Li^+) und kann daher mit einigen Hochspannungskathoden kombiniert werden, um LIBs mit hoher Energiedichte herzustellen. Die gravierende Pulversierung, die durch drastische Volumenänderungen von mehr als 200 % während der wiederholten Ladung/Entladung verursacht wird, induziert einen Zerfall und den Verlust von elektrischem Kontakt, was schließlich zu einer raschen Kapazitätsabnahme führt.^[118] Ein Weg, dieses Problem zu ver-

ringern, besteht in der Einführung einer Fremdmatrix, um Komposite mit Sn-basierten Materialien zu bilden und die mechanische Spannung abzufuffern. Solche Matrices könnten andere Metalloxide oder (gegenüber Li aktive oder inaktive) intermetallische Phasen oder kohlenstoffhaltige Materialien sein. In dieser Hinsicht sollten Sn-basierte, gemischte Metalloxide, wie inverse Spinelle, M_2SnO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$ und Zn),^[119–122] und sogar Nicht-Spinelle, MSnO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Co}$),^[69,123,124] vielversprechende Anoden für Hochleistungs-LIBs sein. Die andere Metallspezies kann sowohl als Puffermatrix wie auch als aktive Komponente fungieren, wodurch die Kapazität ohne Erhöhung des irreversiblen Verlusts erhöht und die Ausdehnung von Sn-NCs bei Lithiierung abgedämpft wird.^[121] Darüber hinaus wirkt das andere Metalloid in den gemischten Metalloxiden als einfachen Zinnoxiden überlegene Matrix für Lithiumoxid, was die Gesamtleistung der Sn-basierten Elektroden verbessert.^[121] Werden Sn-basierte, gemischte Metalloxide mit einer geeigneten Struktur, Morphologie und Textur hergestellt, kann eine außergewöhnliche elektrochemische Leistung erreicht werden. Zum Beispiel wurden bei vielen Metalloid-Elektrodenmaterialien Hohlstrukturen genutzt, da mit diesen eine verbesserte elektrochemische Leistung erreicht werden kann, indem die Li^+ -Diffusion begünstigt und der Aufbau mechanischer Spannung bei der Lithiuminsertion aufgefangen wird.^[69] Die Bildung einer homogenen, amorphen Struktur erleichtert durch eine Verbesserung der Atom-/Ionenmobilität innerhalb der Matrix ebenfalls die Lithiumdiffusion.^[69,125]

Motiviert durch diese Überlegungen wurde kürzlich eine kohlenstoffbeschichtete Nanohohlstruktur von amorphem CoSnO_3 als beständiges, Sn-basiertes Anodenmaterial mit zufriedenstellender Zyklustabilität und hoher Reversibilität entwickelt.^[69] Die CoSnO_3 -Nanoboxen mit einer homogenen, amorphen Textur und hohen Porosität werden durch thermisch induzierte Dehydrierung einer CoSn(OH)_6 -Vorstufe erhalten^[69,126] und anschließend weiter mit einem kontinuierlichen, amorphen Kohlenstoffüberzug mit einer gleichmäßigen Dicke von ca. 10 nm beschichtet (Abbildung 10 a–e). Die schließlich hergestellten, hochwertigen $\text{CoSnO}_3@\text{C}$ -Nanoboxen vereinen in sich mehrere günstige Konzeptionsprinzipien, einschließlich hohler Nanostrukturen, Kohlenstoff-Nanolackierung, einer gemischten leitfähigen Matrix und einer kristallinen Texturentwicklung. In solch einer Struktur führt die Kombination aus einem hohlen Innenraum und einer elastischen, abfedernden Kohlenstoffschale zu einer hoch flexiblen Architektur, die eine effiziente Lithiumspeicherung ermöglicht. Begünstigt durch die Synergie und das Zusammenspiel von Matrixeffekt und intrinsischen Vorteilen der amorphen Struktur, zeigten die $\text{CoSnO}_3@\text{C}$ -Nanoboxen bei der Evaluierung als Anodenmaterial für LIBs eine außergewöhnliche Lebensdauer von mehr als 400 Zyklen (Abbildung 10 f) sowie eine hohe Entladungsrate ($450\text{--}310 \text{ mAh g}^{-1}$ bei hohen Stromdichten von $400\text{--}1000 \text{ mA g}^{-1}$; Abbildung 10 g).

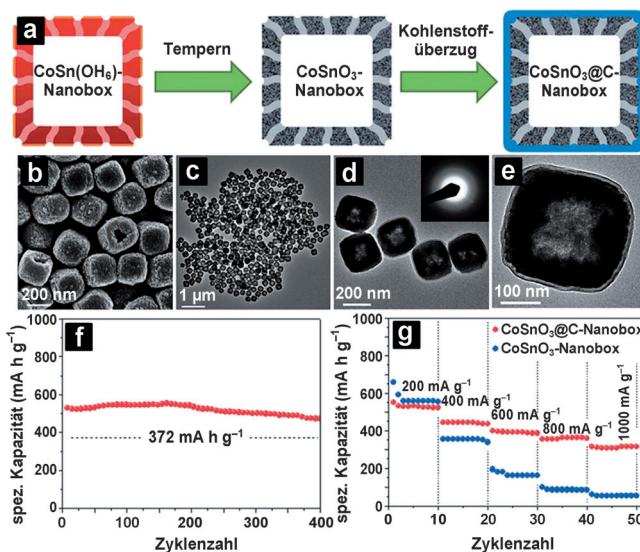


Abbildung 10. a) Bildung von amorphen CoSnO₃-Nanoboxen mit Kohlenstoff-Nanoüberzug. b) FEREM- und c, d) TEM-Aufnahmen von CoSnO₃@C-Nanoboxen; SAED-Beugungsmuster im Einschub von (d). e) TEM-Aufnahme einer einzelnen CoSnO₃@C-Nanobox. f) Zyklustabilität von CoSnO₃@C-Nanoboxen bei 200 mA g⁻¹. g) Entladungsrate von CoSnO₃-Nanoboxen mit und ohne Kohlenstoff-Nanoüberzug. Wiedergabe mit Genehmigung.^[69] Copyright 2013, RSC.

4. Schlussfolgerungen und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir die jüngsten Fortschritte beim rationalen Design und der Synthese von MTMOs mit verschiedenen Architekturen und Zusammensetzungen zusammengefasst und dabei ihre vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten in Technologien zur Energiespeicherung und -umwandlung, wie LIBs, EKs, MOBs und FCs, beleuchtet. Die komplexen chemischen Zusammensetzungen und die synergistischen Effekte der verschiedenen Metallspezies in diesen MTMOs resultieren in einem bemerkenswerten elektrochemischen Leistungsvermögen. Mehrere elegante Strategien, z. B. die Manipulation der Mikro-/Nanostrukturen und Zusammensetzungen, wurden umfassend weiterentwickelt, um die elektrochemische Leistung zu steigern und die praktische Anwendung von MTMOs in Vorrichtungen zur Energiespeicherung und -umwandlung zu fördern. Allerdings führt jedes Konzept für sich genommen im Allgemeinen nur zu einer begrenzten Verbesserung der elektrochemischen Leistung von MTMO-Elektroden. Daher ist die Kombination mehrerer Konzepte zwingend, um so ihre elektrochemischen Vorteile zu maximieren und um den aktuellen Energieanforderungen zu begegnen.

Spinell-MTMOs haben bereits demonstriert, dass sie eine vielversprechende Leistung als Elektrodenmaterialien für LIBs und EKs sowie als moderne ORR-Elektrokatalysatoren für MOBs und FCs aufweisen. Die meisten Berichte über Anwendungen von MTMOs in solchen Energiesystemen, mit signifikanten Verbesserungen, basieren jedoch im Wesentlichen auf einzelnen experimentellen Beobachtungen. Ein umfassendes und grundlegendes Verständnis des Zusammenhangs von Struktur/Zusammensetzung und Eigenschaften/Leistung dieser MTMOs wurde bisher noch nicht er-

reicht. Daher müssen dringend effiziente und zuverlässige Verfahren und Kriterien zur Bewertung MTMO-basierter, energierelevanter Vorrichtungen entwickelt werden. Wünschenswert wäre auch eine mathematische Modellierung und theoretische Simulation für ein zielgerichtetes Design sowie für eine einfache großtechnische und kostengünstige Herstellung von MTMOs mit überlegener elektrochemischer Leistung.

Für die Steuerung des Designs zukünftiger Materialien ist es entscheidend, die Versagensmechanismen beim Zyklieren dieser MTMO-basierten Elektroden in LIBs und EKs zu verstehen. Dafür müssen nicht nur die Strukturentwicklung sowie die Regulierung der Zusammensetzung verstanden werden, sondern es ist auch die Elektrolytkompatibilität zu berücksichtigen. Es wurde gezeigt, dass die Modifizierung der Elektrolyte (z. B. in Form einiger reversibler Redoxpaare als Additive in wässrigen Elektrolyten^[127]) die elektrochemische Gesamtleistung von pseudokapazitiven Materialien signifikant verbessern kann. Daher erwarten wir auch, dass eine passende Konzeption von Elektrolyten sowohl für wieder-aufladbare Batterien als auch für EKs das elektrochemische Verhalten der MTMOs weiter verbessern kann.

Die Evaluierung der pseudokapazitiven Leistung von MTMOs als elektroaktive Materialien für EKs wird im Wesentlichen in wässrigen Elektrolyten durchgeführt, was allerdings die Energiedichte wegen des engen stabilen Potentialfensters für wässrige Elektrolyte unweigerlich einschränkt. Um die Betriebsausgangsspannung zu maximieren, wurden einige nichtwässrige, organische Elektrolyte untersucht,^[116, 128] die typischerweise ein zwei- bis dreifach breiteres Arbeitsspannungsfenster bieten als wässrige Elektrolyte. Die Untersuchung von MTMO-basierten EKs mit organischen Elektrolyten ist also von großer Bedeutung, um hohe Energie-/Leistungsdichten zu erhalten, die den Weg für eine praktische Nutzung von EKs ebnen werden. Zusätzlich zur Bewertung anhand der elektrochemischen Leistung sollten bei der Entwicklung industriell verwendbarer MTMOs für LIBs und EKs auch andere Themen wie Sicherheit, Umweltverträglichkeit, Kosten sowie Leichtigkeit der Manipulation und Herstellung in die Überlegungen mit einbezogen werden. Wichtig ist zudem, dass die Synthese dieser MTMO-Materialien für kommerzielle Anwendungen einfach skalierbar sein sollte.

Die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff an MTMO-Katalysatoren ist ein komplexer Prozess, der über verschiedene Mechanismen ablaufen kann, die durch die Art, einschließlich der physikochemischen und Adsorptions-eigenschaften, der MTMOs festgelegt werden. Bisher gibt es kaum Untersuchungen, deren Schwerpunkte auf der Kinetik und den Mechanismen der elektrochemischen Sauerstoffreduktion an MTMOs, dem Einfluss der Katalysatormerkmale und des adsorbierten Sauerstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie den intrinsischen Wechselwirkungen zwischen MTMO-Katalysatoren und kohlenstoffhaltigen Materialien liegen. Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung elektrochemischer Prozesse an MTMOs besteht in deren Halbleitereigenschaften, die zu einer anderen Reaktivität an MTMO-Katalysatoren als an Metallkatalysatoren führen können. Weitere Verbesserungen der elektrokatalytischen

Aktivität, thermodynamischen Stabilität, Korrosionsbeständigkeit, Herstellungskosten und Langzeitstabilität usw. könnten letztlich zu hocheffizienten und wirtschaftlichen MTMO-Katalysatoren führen; dies wiederum könnte den entsprechenden Energietechnologien einen starken Schub für ihre angestrebte Kommerzialisierung geben.

Trotz der vor uns liegenden Herausforderungen gibt es Grund optimistisch zu sein, dass MTMOs in der nahen Zukunft die Materialplattform sein werden, um viele der aktuellen Engpässe auf dem Weg zu sauberen und nachhaltigen Technologien für die Energiespeicherung und -umwandlung zu überwinden. Dieses Ziel zu erreichen, erfordert noch signifikante Fortschritte bei der elektrochemischen Leistung sowie ein tiefgreifendes Verständnis der Mechanismen von MTMOs in Anwendungen zur Energiespeicherung und -umwandlung. Infolge fortgesetzter Forschungsbemühungen würden diese MTMO-Nanomaterialien einen neuen Weg ebnen, um zukunftsweisenden Energietechnologien zu kommerziellem Erfolg zu verhelfen.

Y.X. dankt für finanzielle Unterstützung vonseiten der National Natural Science Foundation of China (11079004, 90922016).

Eingegangen am 9. Mai 2013

Online veröffentlicht am 13. Januar 2014

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen

- [1] A. L. M. Reddy, S. R. Gowda, M. M. Shaijumon, P. M. Ajayan, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5045–5064.
- [2] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577–3613.
- [3] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366–377.
- [4] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- [5] J. Jiang, Y. Li, J. Liu, X. Huang, C. Yuan, X. W. Lou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5166–5180.
- [6] C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, H.-M. Cheng, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E28–E62.
- [7] A. Manthiram, A. Vadivel Murugan, A. Sarkar, T. Muraliganth, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 621–638.
- [8] J. B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167–1176.
- [9] L. Zhou, D. Zhao, X. W. Lou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 745–748.
- [10] T.-Y. Wei, C.-H. Chen, H.-C. Chien, S.-Y. Lu, C.-C. Hu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 347–351.
- [11] G. Zhang, L. Yu, H. B. Wu, H. E. Hoster, X. W. Lou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4609–4613.
- [12] P. F. Teh, Y. Sharma, S. S. Pramana, M. Srinivasan, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14999–15008.
- [13] Z. Wang, L. Zhou, X. W. Lou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1903–1911.
- [14] M. Hamdani, R. N. Singh, P. Chartier, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 556–577.
- [15] Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3517–3523.
- [16] F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao, J. Chen, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 79–84.
- [17] L. Hu, L. Wu, M. Liao, X. Hu, X. Fang, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 998–1004.
- [18] S. Trasatti, *Electrodes of conductive metallic oxides Part A*, Elsevier Scientific Pub. Co., **1980**, S. 227.
- [19] Q. Lu, J. G. Chen, J. Q. Xiao, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1932–1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1882–1889.
- [20] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 797–828.
- [21] D. H. Deng, H. Pang, J. M. Du, J. W. Deng, S. J. Li, J. Chen, J. S. Zhang, *Cryst. Res. Technol.* **2012**, *47*, 1032–1038.
- [22] F. M. Courtel, H. Duncan, Y. Abu-Lebdeh, I. J. Davidson, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10206–10218.
- [23] Y.-N. NuLi, Q.-Z. Qin, *J. Power Sources* **2005**, *142*, 292–297.
- [24] S. Anwar, K. S. Muthu, V. Ganesh, N. Lakshminarasimhan, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A976–A981.
- [25] S. Sun, Z. Wen, J. Jin, Y. Cui, Y. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *169*, 242–247.
- [26] N. Bahlawane, P. H. T. Ngamou, V. Vannier, T. Kottke, J. Heberle, K. Kohse-Hoeinghaus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9224–9232.
- [27] Y. Sharma, N. Sharma, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 587–597.
- [28] B. Ellis, P. Subramanya Herle, Y. H. Rho, L. F. Nazar, R. Dunlap, L. K. Perry, D. H. Ryan, *Faraday Discuss.* **2007**, *134*, 119–141.
- [29] D. Pasero, N. Reeves, A. R. West, *J. Power Sources* **2005**, *141*, 156–158.
- [30] W. Luo, X. Hu, Y. Sun, Y. Huang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8916–8921.
- [31] G. Zhang, B. Y. Xia, C. Xiao, L. Yu, X. Wang, Y. Xie, X. W. Lou, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8805–8809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8643–8647.
- [32] N. Du, Y. Xu, H. Zhang, J. Yu, C. Zhai, D. Yang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3320–3324.
- [33] H. Jiang, J. Ma, C. Li, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4465–4467.
- [34] S.-W. Kim, H.-W. Lee, P. Muralidharan, D.-H. Seo, W.-S. Yoon, D. K. Kim, K. Kang, *Nano Res.* **2011**, *4*, 505–510.
- [35] H. Wang, Q. Gao, L. Jiang, *Small* **2011**, *7*, 2454–2459.
- [36] C. Yuan, J. Li, L. Hou, L. Yang, L. Shen, X. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16084–16090.
- [37] D. Zhang, Z. Tong, G. Xu, S. Li, J. Ma, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 113–117.
- [38] G. Q. Zhang, H. B. Wu, H. E. Hoster, M. B. Chan-Park, X. W. Lou, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9453–9456.
- [39] C. Yuan, J. Li, L. Hou, X. Zhang, L. Shen, X. W. Lou, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4592–4597.
- [40] G. Q. Zhang, X. W. Lou, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 976–979.
- [41] Y. Q. Wu, X. Y. Chen, P. T. Ji, Q. Q. Zhou, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 7517–7522.
- [42] Y. Yang, Y. Zhao, L. Xiao, L. Zhang, *Electrochim. Commun.* **2008**, *10*, 1117–1120.
- [43] H. Zhao, H. Jia, S. Wang, D. Xue, Z. Zheng, *J. Exp. Nanosci.* **2011**, *6*, 75–83.
- [44] M. Zhang, S. Guo, L. Zheng, G. Zhang, Z. Hao, L. Kang, Z.-H. Liu, *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 546–553.
- [45] H.-C. Chien, W.-Y. Cheng, Y.-H. Wang, S.-Y. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 5038–5043.
- [46] J. Zhao, F. Wang, P. Su, M. Li, J. Chen, Q. Yang, C. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13328–13333.
- [47] Z. Xing, Z. Ju, J. Yang, H. Xu, Y. Qian, *Nano Res.* **2012**, *5*, 477–485.
- [48] D. Zhang, X. Zhang, X. Ni, J. Song, H. Zheng, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *426*, 120–123.
- [49] X. Lai, J. E. Halpert, D. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5604–5618.
- [50] X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987–4019.
- [51] Q. Wang, B. Liu, X. Wang, S. Ran, L. Wang, D. Chen, G. Shen, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21647–21653.
- [52] T. Wu, J. Y. Li, L. R. Hou, C. Z. Yuan, L. Yang, X. G. Zhang, *Electrochim. Acta* **2012**, *81*, 172–178.
- [53] J. Xiao, S. Yang, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 588–595.

- [54] X. Guo, X. Lu, X. Fang, Y. Mao, Z. Wang, L. Chen, X. Xu, H. Yang, Y. Liu, *Electrochim. Commun.* **2010**, *12*, 847–850.
- [55] L. Jin, Y. Qiu, H. Deng, W. Li, H. Li, S. Yang, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9127–9132.
- [56] J. Li, S. Xiong, X. Li, Y. Qian, *Nanoscale* **2013**, *5*, 2045–2054.
- [57] J. F. Li, S. L. Xiong, Y. R. Liu, Z. C. Ju, Y. T. Qian, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 981–988.
- [58] J. Li, S. Xiong, X. Li, Y. Qian, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23254–23259.
- [59] L. Xiao, Y. Yang, J. Yin, Q. Li, L. Zhang, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 1089–1093.
- [60] C. Gong, Y. J. Bai, Y. X. Qi, N. Lun, J. Feng, *Electrochim. Acta* **2013**, *90*, 119–127.
- [61] Y. NuLi, P. Zhang, Z. Guo, H. Liu, J. Yang, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A64–A67.
- [62] Q. Che, F. Zhang, X.-G. Zhang, X.-J. Lu, B. Ding, J.-J. Zhu, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 837–842.
- [63] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677–681.
- [64] X. Wang, X. Han, M. Lim, N. Singh, C. L. Gan, M. Jan, P. S. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12448–12454.
- [65] Y. Wang, J. Park, B. Sun, H. Ahn, G. Wang, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1940–1946.
- [66] Y. S. Fu, Y. H. Wan, H. Xia, X. Wang, *J. Power Sources* **2012**, *213*, 338–342.
- [67] S. Liu, J. Xie, C. Fang, G. Cao, T. Zhu, X. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 19738–19743.
- [68] Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 782–796.
- [69] Z. Y. Wang, Z. C. Wang, W. T. Liu, W. Xiao, X. W. Lou, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 87–91.
- [70] B. Liu, J. Zhang, X. Wang, G. Chen, D. Chen, C. Zhou, G. Shen, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3005–3011.
- [71] J. Liu, C. Liu, Y. Wan, W. Liu, Z. Ma, S. Ji, J. Wang, Y. Zhou, P. Hodgson, Y. Li, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1578–1585.
- [72] L. Yu, G. Zhang, C. Yuan, X. W. Lou, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 137–139.
- [73] E. Yoo, H. Zhou, *Acs Nano* **2011**, *5*, 3020–3026.
- [74] V. S. Bagotzky, N. A. Shumilova, E. I. Khrushcheva, *Electrochim. Acta* **1976**, *21*, 919–924.
- [75] P. A. Christensen, A. Hamnett, D. Linares-Moya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5206–5214.
- [76] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, G. Zheng, Y. Li, Y. Cui, H. Dai, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7931–7935.
- [77] L. Wang, X. Zhao, Y. Lu, M. Xu, D. Zhang, R. S. Ruoff, K. J. Stevenson, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1379–A1382.
- [78] X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee, J. Feng, L. A. Archer, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 258–262.
- [79] B. Das, M. V. Reddy, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17505–17510.
- [80] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2847–2848.
- [81] P. Lavela, J. L. Tirado, C. Vidal-Abarca, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7986–7995.
- [82] Y. Sharma, N. Sharma, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *J. Power Sources* **2007**, *173*, 495–501.
- [83] C. C. Ai, M. C. Yin, C. W. Wang, J. T. Sun, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 1077–1079.
- [84] Y. Sharma, N. Sharma, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2855–2861.
- [85] K. H. Chang, C. C. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 193102.
- [86] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 987–994.
- [87] C. Wang, X. Zhang, D. Zhang, C. Yao, Y. Ma, *Electrochim. Acta* **2012**, *63*, 220–227.
- [88] Q. Lu, Y. Chen, W. Li, J. G. Chen, J. Q. Xiao, F. Jiao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2331–2336.
- [89] H.-W. Wang, Z.-A. Hu, Y.-Q. Chang, Y.-L. Chen, H.-Y. Wu, Z.-Y. Zhang, Y.-Y. Yang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10504–10511.
- [90] G. Zhang, X. W. Lou, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1470–1470.
- [91] R. R. Salunkhe, K. Jang, H. Yu, S. Yu, T. Ganesh, S.-H. Han, H. Ahn, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 6677–6682.
- [92] Q. Wang, X. Wang, B. Liu, G. Yu, X. Hou, D. Chen, G. Shen, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2468–2473.
- [93] M. De Koninck, B. Marsan, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7012–7021.
- [94] F. Bidault, D. J. L. Brett, P. H. Middleton, N. P. Brandon, *J. Power Sources* **2009**, *187*, 39–48.
- [95] L. Zhou, H. B. Wu, T. Zhu, X. W. Lou, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 827–829.
- [96] F. M. Courtel, Y. Abu-Lebdeh, I. J. Davidson, *Electrochim. Acta* **2012**, *71*, 123–127.
- [97] Y. Deng, S. Tang, Q. Zhang, Z. Shi, L. Zhang, S. Zhan, G. Chen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11987–11995.
- [98] J. A. Schmidt, A. E. Saguia, J. C. Bazán, M. R. Prat, M. E. Braganza, E. Morán, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 635–642.
- [99] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, *Acs Nano* **2010**, *4*, 1321–1326.
- [100] J. Liu, Y. Li, H. Fan, Z. Zhu, J. Jiang, R. Ding, Y. Hu, X. Huang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 212–217.
- [101] M. V. Reddy, T. Yu, C.-H. Sow, Z. X. Shen, C. T. Lim, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2792–2799.
- [102] P. Lavela, J. L. Tirado, *J. Power Sources* **2007**, *172*, 379–387.
- [103] M. Li, Y.-X. Yin, C. Li, F. Zhang, L.-J. Wan, S. Xu, D. G. Evans, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 410–412.
- [104] Z. H. Li, T. P. Zhao, X. Y. Zhan, D. S. Gao, Q. Z. Xiao, G. T. Lei, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4594–4598.
- [105] Y. Wang, D. W. Su, A. Ung, J. H. Ahn, G. X. Wang, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 055402.
- [106] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, *Electrochim. Commun.* **2003**, *5*, 16–21.
- [107] B. Senthilkumar, R. K. Selvan, P. Vinothbabu, I. Perelshtein, A. Gedanken, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *130*, 285–292.
- [108] M. Bomio, P. Lavela, J. L. Tirado, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 729–737.
- [109] N. Sivakumar, S. R. P. Gnanakan, K. Karthikeyan, S. Amaresh, W. S. Yoon, G. J. Park, Y. S. Lee, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 7038–7041.
- [110] Z. L. Zhang, Y. H. Wang, Q. Q. Tan, Z. Y. Zhong, F. B. Su, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *398*, 185–192.
- [111] N. Sharma, K. M. Shaju, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *J. Power Sources* **2003**, *124*, 204–212.
- [112] Y. N. NuLi, Y. Q. Chu, Q. Z. Qin, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1077–A1083.
- [113] Y. Sharma, N. Sharma, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2380–2385.
- [114] P. Sen, A. De, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4677–4684.
- [115] S.-L. Kuo, N.-L. Wu, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A495–A499.
- [116] S.-L. Kuo, N.-L. Wu, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A171–A175.
- [117] Y.-P. Lin, N.-L. Wu, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 851–854.
- [118] J. S. Chen, X. W. Lou, *Small* **2013**, *9*, 1877–1893.
- [119] F. Belliard, P. A. Connor, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 163–167.
- [120] P. A. Connor, J. T. S. Irvine, *J. Power Sources* **2001**, *97*–*98*, 223–225.
- [121] P. A. Connor, J. T. S. Irvine, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2885–2892.
- [122] A. Rong, X. P. Gao, G. R. Li, T. Y. Yan, H. Y. Zhu, J. Q. Qu, D. Y. Song, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14754–14760.

- [123] F. Huang, Z. Y. Yuan, H. Zhan, Y. H. Zhou, J. T. Sun, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3341–3345.
- [124] N. Sharma, K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Commun.* **2002**, *4*, 947–952.
- [125] H. Li, P. Balaya, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1878–A1885.
- [126] Z. Y. Wang, Z. C. Wang, H. B. Wu, X. W. Lou, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1391–1391.
- [127] L.-H. Su, X.-G. Zhang, C.-H. Mi, B. Gao, Y. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2195–2202.
- [128] Y. Wang, Z. Hong, M. Wei, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 5185–5193.