

Материал был ранее опубликован. Ссылка для цитирования: С. Чжан, Ф. Ли Литий-воздушные аккумуляторы. //10 прорывных идей в энергетике на следующие 10 лет: 4-й ежегодный доклад Ассоциации по развитию международных исследований и проектов в области энергетики «Глобальная энергия», 2023. С. 3–10. Оригинальный полный текст доклада доступен по ссылке: <https://globalenergyprize.org/ru/2023/06/15/doklad-10-proryvnyh-idej-v-jenergetike-na-sledujushhie-10-let/>

С. Чжан<sup>1</sup>, Ф. Ли<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Чанчуньский институт прикладной химии,  
Китайская академия наук, Чанчунь, Китай;

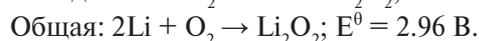
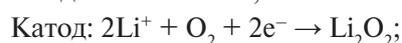
<sup>2</sup> Институт исследования металлов,  
Китайская академия наук, Шэньян, Китай

## ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

**Введение.** За последние десятилетия массовое использование ископаемого топлива, такого, как нефть, уголь и природный газ, привело к повышению уровня жизни людей. В настоящее время ископаемое топливо обеспечивают более 80% мировых потребностей в энергии и спрос на него продолжает быстро расти [1]. При этом, однако, необходимо развивать чистые возобновляемые источники, такие как гидроэнергия, энергия ветра и солнца. Они уже широко используются, но их распространению препятствует нестабильность и непостоянство этих ресурсов, как во времени, так и в пространстве [2, 3].

Для решения вышеуказанных проблем ведется разработка электрохимических систем накопления и преобразования энергии, позволяющих накапливать прерывистую и нестабильную электроэнергию и обеспечивающих ее стабильную подачу в энергосистему. На сегодняшний день наиболее популярными среди подобных разработанных систем являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). ЛИА обычно состоят из графитового анода с теоретической емкостью 372 мАч/г. Катод обычно состоит из оксидов или полианионов, и его фактическая удельная емкость составляет около 200 мАч/г. При их использовании плотность энергии элемента вряд ли превысит предельное значение, равное ~300 Втч/кг [2, 4]. Поэтому разработка новых устройств хранения энергии для удовлетворения растущего спроса на энергию является актуальной и необходимой.

Литий-воздушные аккумуляторы (ЛВА) привлекли к себе большое внимание за последнее десятилетие из-за их сверхвысокой теоретической плотности энергии 3505 Втч/кг [5], сравнимой с доступной плотностью энергии бензина. Типичные ЛВА состоят из металлического литиевого анода, необходимого для работы электролита и пористого воздушного катода, а активным материалом для стороны катода является  $O_2$  (рис. 1). В процессе разряда металлический литий окисляется до  $Li^+$  и мигрирует через сепаратор на сторону катода, где вступает в реакцию с  $O_2$  с образованием пероксида лития ( $Li_2O_2$ ). В процессе последующего заряда происходит обратная реакция, при которой  $Li^+$  восстанавливается до металлического лития и осаждается на аноде, а  $Li_2O_2$  разлагается с выделением  $O_2$  и  $Li^+$ . Этому процессу соответствуют следующие реакции:



Несмотря на значительные усилия по продвижению ЛВА, их применение все еще находится на начальной стадии. Это связано с тем, что изолирующий слой  $Li_2O_2$  приводит к высокой поляризации реакции, особенно в процессе заряда, а компоненты элемента обладают нестабильностью в сильной окислительной среде ЛВА. Высокий избыточный потенциал заряда, в свою очередь,

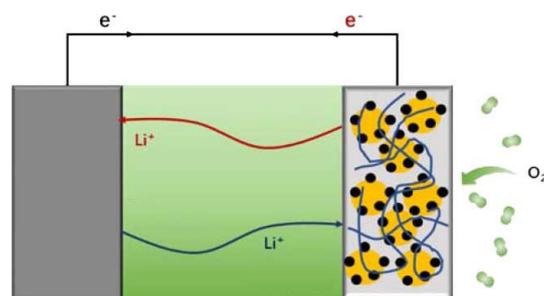


Рис. 1. Схема литий-воздушного аккумулятора

приводит к разложению катода и электролита, что приводит к значительному уменьшению срока службы. Кроме того, присущий литиевому аноду рост дендритов может привести к проблемам с безопасностью, а  $CO_2$ ,  $H_2O$  и другие компоненты воздуха будут диффундировать на сторону анода и вызывать коррозию лития. Кроме того, большинство современных исследований основаны на использовании в качестве атмосферы  $O_2$  и не учитывают влияния других компонентов воздуха. Помимо этого, для разработки практических и технологичных ЛВА особое внимание уделяется разработке ЛВА на уровне элементов. Следует отметить, что большинство последующих выводов сделано для литий-кислородных аккумуляторов, которые, в принципе применимы, и к ЛВА.

### Катод

Роль катода в литий-кислородных аккумуляторах заключается в обеспечении достаточного количества активных каталитических центров и пространства для осаждения и разложения  $Li_2O_2$ . Кроме того, катод с открытыми порами необходим для транспортировки  $O_2$  и  $Li^+$  и во многом определяет разрядную емкость и возможность перезарядки литий-кислородных аккумуляторов. За последнее десятилетие было разработано и изготовлено множество катодных структур и материалов, позволивших значительно улучшить емкость и стабильность циклов.

Продукт разряда  $Li_2O_2$ , являющийся изолирующим и нерастворимым в литий-кислородной системе, накапливается на поверхности катода и пассивирует активные каталитические центры по мере прохождения процесса разряда, препятствуя переносу заряда и массы с окончанием разряда. Однако большинство твердых катализаторов, разработанных к настоящему времени, обладают ограниченной способностью к активации разложения  $Li_2O_2$  при зарядном напряжении ниже 3,5 В, что приводит к перенапряжениям и связанным с ними побочным реакциям. К сожалению, побочные продукты данных реакций, такие как  $LiOH$  и  $Li_2CO_3$ , в процессе заряда разлагаются хуже, чем  $Li_2O_2$ . Это может приводить к накоплению этих побочных продуктов, пассивации катода и постепенному ухудшению его характеристик, что в конечном итоге становится причиной внезапного отказа элемента. В то же время реакция  $Li_2O_2$  с катодами на основе углерода, наличие перекисных интермедиатов и синглетного кислорода являются причинами возникновения катодной нестабильности [6, 7]. Кроме того, использование связующих и несоответствие между катодом и электролитом также могут вызывать побочные реакции. Подводя итог, можно сказать, что снижение возможности перезарядки  $Li_2O_2$ , накопление побочных продуктов и ограниченная каталитическая способность разработанных катализаторов являются ключевыми факторами, ограничивающими высокоэффективную работу литий-кислородных аккумуляторов.

Совместными усилиями ученых удалось понять механизмы образования  $Li_2O_2$  в процессе разряда, который может быть либо поверхностным, либо растворным [8]. Применение соответствующих каталитических материалов может способствовать образованию  $Li_2O_2$  с использованием растворного механизма и повысить разрядную емкость. Разработка структуры катодных

материалов позволяет регулировать морфологию роста  $\text{Li}_2\text{O}_2$  с целью повышения разрядной емкости. Например, самовосстанавливающийся катод без связующего позволил значительно повысить разрядную емкость и циклическую стабильность литий-кислородных аккумуляторов [9]. Использование эффективных твердых каталитических материалов позволяет снизить перенапряжение заряда и облегчить разложение углеродных материалов, образующихся под действием высокого напряжения заряда [10]. А чтобы полностью исключить разложение нестабильных катодов на основе углерода, были разработаны безуглеродные катоды [11], но из-за их высокой плотности они несколько снижают характерное для ЛВА преимущество, связанное с высокой удельной энергией. Для получения ЛВА, пригодных для практического применения, напряжение заряда должно поддерживаться ниже 3,5 В, что позволяет избежать возникновения паразитных реакций, вызванных высоким напряжением. Наиболее перспективным подходом для разделения реакций представляется использование гомогенных катализаторов (редокс-медиаторов) [7]. Стоит отметить, что некоторые гомогенные катализаторы оказываются несовместимыми с присутствием  $^1\text{O}_2$ , в результате чего в последнее время внимание уделяется гасителям синглетного кислорода [12].

### Литиевый анод

Говоря о литиевом аноде, необходимо отметить неконтролируемый рост дендритов, который может привести к снижению эффективности цикла и серьезным проблемам безопасности. Кроме того, металлический литий в литий-кислородных аккумуляторах также сталкивается с серьезными проблемами коррозии из-за реакции с  $\text{H}_2\text{O}$  при разложении электролита, что затрудняет защиту литиевого анода. В настоящее время предложены стратегии стабилизации литиевого анода в литий-кислородных аккумуляторах.

Из-за высокой реакционной способности металлического лития и его термодинамических характеристик, способствующих росту дендритов при нанесении покрытия, наиболее очевидной стратегией защиты является оптимизация состава и структуры металлического лития, в том числе использование анодов из сплавов и 3D структур. Модификация поверхности — еще одна широко используемая стратегия защиты литиевого анода. Пассивирующие слои, нанесенные на поверхность металлического лития, могут стабилизировать границу раздела литиевый анод/электролит, предотвратить рост дендритов и подавить побочные реакции, вызванные присутствием  $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . В настоящее время существует два распространенных метода нанесения поверхностного защитного слоя на литиевый анод. Один из них заключается в формировании пассивирующего слоя непосредственно на поверхности литиевого анода с помощью химических или электрохимических реакций. Другой метод заключается в создании защитной пленки на поверхности Li путем использования внешних методов (шабрения, нанесения покрытия, погружения и т.д.).

Высокая восстановительная способность металлического Li делает его нестабильным в большинстве систем органических электролитов. Регулирование состава электролитов (растворитель, литиевая соль и т.д.) на литиевом аноде позволяет получать однородную и стабильную пленку на границе раздела поверхность-электролит (SEI), эффективно предотвращающую рост дендритов и побочные реакции с электролитами благодаря созданию стабильной границы раздела Li/электролит. Формированию сплошных и плотных пленок SEI может также способствовать внесение в электролит соответствующих добавок.

Перспективным подходом к модификации сепаратора является блокирование компонентов коррозии (воды, кислорода, сильного окислителя и т.д.) со стороны катода. С этой целью на сепаратор для защиты литиевых анодов наносятся полимеры или неорганические материалы, позволяющие блокировать диффузию воды и кислорода и облегчающие транспортировку  $\text{Li}^+$ . Другая стратегия заключается в использовании на внешней стороне катодной части селективной (по

кислороду) мембраны, предотвращающей проникновения влаги в аккумуляторную систему. Хотя вышеперечисленные стратегии могут смягчить проблемы литиевого анода, для полного их решения предстоит пройти еще долгий путь, на котором интеграция различных стратегий защиты была бы хорошим выбором.

### Электролит

Разработку электролитов в литий-кислородных аккумуляторах можно условно разделить на два периода [5]. До 2010 г. были популярны карбонатные электролиты, которые также широко применялись в ЛИА. Однако позже карбонатные электролиты были признаны нестабильными, а разложение электролитов приводило к снижению емкости литий-кислородных аккумуляторов более чем наполовину. После этого были разработаны другие стабильные растворители, такие как диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (TEGDME) [13] и диметилсульфоксид (DMSO) [14].

Хотя недавно исследованные электролиты обычно считаются стабильными, в них все еще могут происходить различные паразитные реакции [15]. Одной из основных причин, вызывающих разложение электролита, является высокое перенапряжение заряда. Синглетный кислород, образующийся как при разряде, так и при заряде, также считается влияющим на разложение электролита [16]. Для решения этой проблемы синтезируют гасители синглетного кислорода [12], в которых используются органические молекулы с большим количеством электронов, способные поглощать синглетный кислород и превращать его в триплетный кислород. Хотя гасители синглетного кислорода являются успешной стратегией, некоторое количество синглетного кислорода все еще остается непоглощенным. Поэтому необходима разработка более мощных гасителей.

По сравнению с устранением синглетного кислорода снижение перенапряжения заряда оказывает непосредственное воздействие на электролит и позволяет не только подавить паразитные реакции, но и повысить энергоэффективность. В связи с этим в электролиты стали вводить редокс-медиаторы [7]. Используемые в качестве добавки редокс-медиаторы способны переносить заряд к продукту разряда вдали от катода, способствуя его разложению. Однако редокс-медиаторы будут перемещаться к аноду и вызывать коррозию Li. Более того, на редокс-медиаторы могут воздействовать активные формы кислорода, что приводит к потере редокс-медиаторами своих функций.

Поэтому крайне необходимы новые электролитные системы и растворители с высокой катодной и анодной стабильностью. С учетом этого были разработаны высококонцентрированные электролиты, позволяющие формировать сольватную структуру с большим содержанием анионов и создавать прочную пленку SEI с повышенной совместимостью с литиевым анодом [17]. Однако их применению препятствуют плохая растворимость кислорода и низкая ионная проводимость. Для достижения высокой растворимости кислорода с помощью фторированного эфира в качестве соразтворителя были разработаны хорошо зарекомендовавшие себя локальные высококонцентрированные электролиты [18]. Эффективно защищать литиевый анод могут также другие электролитные системы с двойными солями или двойными растворителями [19]. Помимо формулы разрабатываемых электролитов большое значение на их качество оказывает также молекулярная структура электролитов [20]. Активный водород стандартных растворителей часто подвергается воздействию перекисей, в результате чего образуется вода, вызывающая коррозию литиевого анода, поэтому замена активного водорода в молекулярной структуре такими надежными группами, как метил, может привести к получению стабильных электролитов.

Электролиты очень важны и оказывают решающее влияние на такие характеристики аккумуляторов, как срок службы, емкость, скорость заряда и безопасность. Как результат было определено множество требований к разработке электролитов для литий-кислородных аккумуляторов. Несмотря на необходимость использования высококачественных электролитов, следует отме-

туть, что ЛВА представляют собой сложную систему, для которой нельзя игнорировать вопросы взаимодействия между собой катода, анода, электролита и других компонентов.

### Влияние воздушной среды

В разработке литий-кислородных аккумуляторов за последнее десятилетие был достигнут большой прогресс (как в фундаментальной науке, так и в конструкции элементов). Если целью разработок является практическое применение ЛВА, то необходимо учитывать рабочую среду. Что следует выбрать:  $O_2$  или открытый воздух? В среде  $O_2$  можно избежать многих паразитных реакций, но общая плотность энергии при этом будет снижена из-за необходимости использования систем подачи и очистки  $O_2$ . Однако при применении ЛВА в реальной воздушной атмосфере следует учитывать влияние таких неотъемлемых компонентов воздуха, как  $H_2O$ ,  $CO_2$  и  $N_2$ , которые могут стать ключевыми факторами для применения ЛВА.

Что касается влияния  $H_2O$ , то установлено, что небольшое количество  $H_2O$  в электролите может повысить разрядную емкость, так как данный компонент действует в качестве катализатора межфазного переноса [21]. Однако большое количество  $H_2O$  может вызвать деградацию литиевого анода и даже привести к преобразованию продукта разряда в  $LiOH$  [22]. На практике для уменьшения негативного воздействия воды могут использоваться водонепроницаемые мембраны. В отличие от  $H_2O$ , влияние  $CO_2$  труднее уменьшить из-за низкого коэффициента разделения, достигнутого современной технологией, и низкой концентрации  $CO_2$  в воздухе ( $\sim 400$  ppm), поэтому понимание роли  $CO_2$  в ЛВА имеет первостепенное значение. После попадания  $CO_2$  в реакционный газ  $O_2$  продукт разряда литий-кислородных аккумуляторов превращается из  $Li_2O_2$  в  $Li_2CO_3$ , в результате чего для разложения образовавшегося продукта требуется более высокое напряжение заряда [23, 24].  $CO_2$  помимо отрицательного эффекта может также улавливать агрессивный перекисный интермедиат, в результате чего ограничиваются паразитные реакции разложения углеродсодержащих катодов и электролитов [25]. Что касается  $N_2$ , то установлено, что  $N_2$  электрохимически активен в аккумуляторах  $Li-N_2$  при напряжении ниже 1,5 В [26]. Несмотря на то, что это напряжение не может быть достигнуто в реальных ЛВА, наличие  $N_2$  может снизить парциальное давление  $O_2$ , что приводит к некоторому снижению плато разряда ЛВА. Помимо вышеупомянутых компонентов воздуха на характеристики аккумулятора при длительном циклировании могут также влиять следовые количества  $SO_2$  и  $NO_x$ .

### Конструкция элемента

К ключевым вопросам проектирования элементов ЛВА относятся следующие аспекты: (1) Проблема массопереноса катодов при высокой нагрузке. Катод — это место реакции ЛВА, который для обеспечения максимально высокой плотности энергии элемента должен иметь максимально возможную нагрузку. При этом увеличение толщины активного слоя катода влияет на перенос кислорода и миграцию  $Li^+$ , а для неоднородных катодов становится очевидной проблема неравномерного локального распределения тока. (2) Стабильность литиевого анода. Трудно избежать роста дендритов. Более того, в полукоткрытой системе ЛВА на металлический литий оказывает также влияние проникновение молекул примесей из окружающей среды, что приводит как к росту дендритов, так и к коррозии. (3) Стабильность электролита. Количество электролита, который является неактивным компонентом, должно быть минимальным, однако при длительной эксплуатации ЛВА электролит будет реагировать с металлическим литием, а также теряться из-за улетучивания. Таким образом, снижение отношения  $E/C$  является важной, но сложной задачей.

Для устранения вышеуказанных проблем необходимо совершенствование компонентов элемента: (1) Разработка однородных катодов с высокой удельной поверхностью для увеличения разрядной емкости при одновременном повышении массопереноса и уменьшении толщины активного слоя. Возможным вариантом является применение углеродных нанотрубок, пропи-

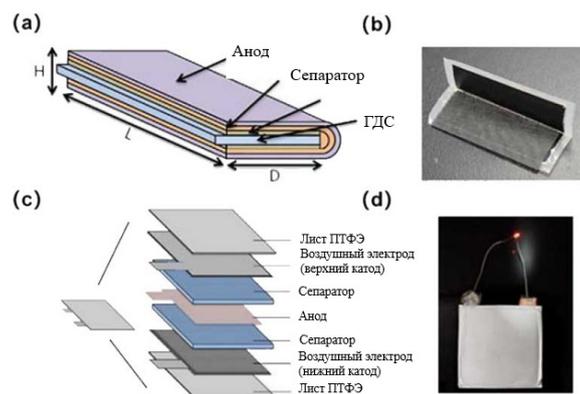


Рис. 2. (а) Листы анода, сепаратора и катода слоистой структуры сложены пополам с образованием общего ГДС (газодиффузионного слоя) посередине [27], (b) Изображения сложенного элемента [27]. (c) Схематическая конфигурация безводного пакетного элемента Li-O<sub>2</sub> и (d) изображение пакетного элемента Li-O<sub>2</sub> [28]

танных высокоактивными катализаторами. (2) Разработка электролитов с высокой физической/химической стабильностью. Важным направлением в будущем станет разработка стабильных твердожидких электролитов с тонкой мембраной из твердого полимерного электролита и оптимизированным органическим электролитом. (3) Повышение стабильности металлического лития. Необходимо изменение конструкции анода, например, тщательная разработка анода из лития/углерода или литиевого сплава, обладающего существенно более высокой стабильностью. Однако основным компонентом в нем по-прежнему должен быть металлический литий. (4) Оптимизация структуры элемента, включая применение высокостабильного и легкого токосъемника, водонепроницаемой и воздухопроницаемой пленки, а также легкого корпуса. Кроме того, следует учитывать технологию и стоимость крупносерийного производства.

На рис. 2 представлены прототипы элементов ЛВА, для которые получены большие плотности энергии. Все они оптимизированы с целью обеспечения стабильности и достижения наилучшего соотношения описанных выше активных/неактивных компонентов [27, 28]. В то же время, структура катода разработана с учетом облегчения транспорта газа. Однако следует отметить, что различные легкие и хрупкие внешние листы, показанные на рисунке, не способны обеспечить длительную стабильность при циклировании элементов. В целом, необходимо отметить, что предстоит еще долгий путь по системной оптимизации структур и компонентов на уровне элементов.

В целом, применение ЛВА основано на использовании литий-металлических аккумуляторов. Хотя в настоящее время все еще существует множество технических и научных проблем, эта технология будущего в последние годы быстро развивается. Поскольку нашей конечной целью является создание аккумуляторов с высокой удельной плотностью энергии, окончательная реализация технологии ЛВА будет иметь революционное значение.

#### Взгляд на перспективу

Концептуально ЛВА основаны на использовании обратимой окислительно-восстановительной пары металлического лития и кислорода, для которых имеются паразитные реакции. Для каждой части аккумулятора был достигнут значительный прогресс, позволяющий в значительной степени устранить имеющиеся в ЛВА проблемы.

Со стороны катода прогресс достигнут в осаждении продуктов разряда. Однако медленная кинетика и неправильное разложение продуктов разряда в последующем процессе заряда приводят к высокому перенапряжению заряда, в результате чего в результате нежелательных электрохимических реакций образуются побочные продукты. Вместе с накапливающимися пассивированными

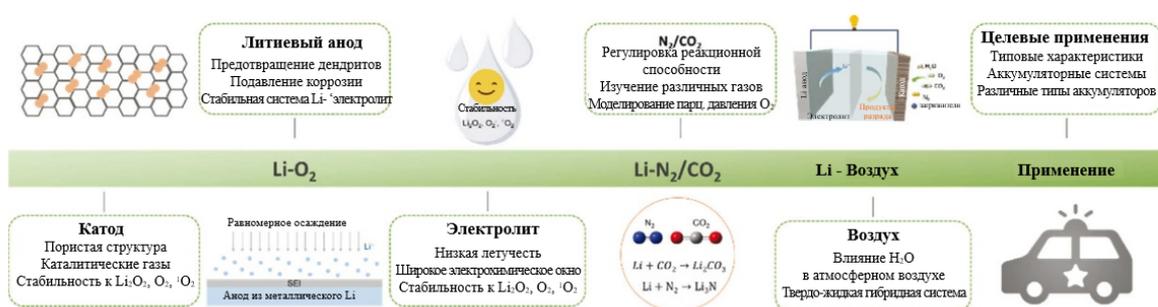


Рис. 3. Состояние и перспективы ЛВА

ми продуктами разряда они ускоряют дезактивацию катода. Поэтому для улучшения характеристик заряда и разряда, оптимизации морфологии  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , снижения перенапряжения и облегчения полного разложения  $\text{Li}_2\text{O}_2$  используются гетерогенные катализаторы или модификация катода. Литиевый анод подвергается коррозии в результате действия электролитов и других реактивных ингредиентов. При этом необходимо также учитывать рост дендритов, кулоновскую эффективность литиевого покрытия и отслаивание. Модификация поверхности для создания стабильного SEI/искусственного защитного слоя, а также проектирование конструкции литиевого анода — это две основные стратегии, используемые для стабилизации литиевого анода.

Электролиты, относящиеся к ключевым частям ЛВА, подвергаются воздействию восстановленных форм кислорода, таких как перекись и синглетный кислород, в результате увеличивается потребление электролитов и образуются побочные продукты. Исследования электролитов начались с карбоната и гликоля, показавшего более высокую стабильность для нуклеофильных реакций. Для корректировки сольватных структур ионов  $\text{Li}$  и повышения стабильности электролитов были предложены высококонцентрированные электролиты и локальные высококонцентрированные электролиты, а также модификация электролитов. В качестве ингибиторов побочных реакций, вызываемых синглетным кислородом или перенапряжением заряда, использовались специальные добавки, а именно гасители синглетного кислорода и редокс-медиаторы. При рассмотрении практического применения ЛВА была изучена важная роль других компонентов, присутствующих в воздухе помимо кислорода. Разрушительное воздействие на аккумуляторную систему оказывает влага, но небольшое количество воды положительно влияет на процесс разряда. Небольшое количество  $\text{CO}_2$ , участвующее в проходящем в элементе процессе, оказывает стабилизирующее действие на восстановленные формы кислорода и литиевый анод, в то время как азот в основном снижает парциальное давление кислорода, тем самым немного понижая напряжение разряда ЛВА. И последнее, но не менее важное: для достижения конечной цели практического применения требуется проведение дополнительных исследований, направленных на разработку конструкции крупногабаритных элементов. Незначительные проблемы, такие как неравномерное распределение тока и массовый перенос, на уровне элемента будут усиливаться, что требует оптимизации конструкции элемента.

ЛВА показали многообещающий потенциал, но для его реализации исследователям предстоит решить сложные задачи (рис. 3). В последние годы полным ходом идет возрождение литий-металлических аккумуляторов. Создаваемые на основе исследований прототипы ЛВА постепенно адаптируются к реальным условиям эксплуатации. При этом один за другим выявляются комплексные воздействия различных компонентов воздуха на аккумуляторные системы. С более глубоким пониманием характеристик электрода, электролита и их взаимодействия, а также с учетом быстрого развития технологии защиты металлического литиевого анода и широким развитием твердых электролитов, ЛВА становятся все ближе к реальному применению. Следует подчеркнуть, что уси-

лия ученых и инженеров по оптимизации структуры, увеличению размера аккумулятора и интеграции элементов проходят через исследования. Можно прогнозировать, что в ближайшем будущем будут преодолены все препятствия на пути практического применения ЛВА в области хранения и использования электроэнергии и взят «Святой Грааль» в области аккумуляторов.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Liu T., et al. Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium-Air Batteries. *Chem. Rev.* 2020. 120: 6558–6625.
- [2] Choi S., Wang G.X. Advanced Lithium-Ion Batteries for Practical Applications: Technology, Development, and Future Perspectives. *Adv. Mater. Technol.* 2018. 3: 1700376.
- [3] Chen K., et al. Lithium-Air Batteries: Air-Electrochemistry and Anode Stabilization. *Acc. Chem. Res.* 2021. 54: 632–641.
- [4] Li M., et al. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2018. 30: e1800561.
- [5] Wu Z., et al. Evolving Aprotic Li-Air Batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2022. 51: p. 8045–8101.
- [6] Itkis D.M., et al. Reactivity of Carbon in Lithium-Oxygen Battery Positive Electrodes. *Nano Lett.* 2013. 13: 4697–701.
- [7] Chen Y., et al. Charging a Li-O<sub>2</sub> Battery Using a Redox Mediator. *Nat. Chem.* 2013. 5: 489–494.
- [8] Johnson L., et al. The Role of LiO<sub>2</sub> Solubility in O<sub>2</sub> Reduction in Aprotic Solvents and Its Consequences for Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Nat. Chem.* 2014. 6: 1091–1099.
- [9] Yin Y.B., et al. Macroporous Interconnected Hollow Carbon Nanofibers Inspired by Golden-Toad Eggs toward a Binder-Free, High-Rate, and Flexible Electrode. *Adv. Mater.* 2016. 28: 7494–500.
- [10] Xu J.J., et al. Cathode Surface-Induced, Solvation-Mediated, Micrometer-Sized Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Cycling for Li-O<sub>2</sub> Batteries. *Adv. Mater.* 2016. 28: 9620–9628.
- [11] Yang Z.-D., et al. CeO<sub>2</sub>@NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays on Carbon Textiles as High Performance Cathode for Li-O<sub>2</sub> Batteries. *Sci. China Chem.* 2017. 60: 1540–1545.
- [12] Mahne N., et al. Singlet Oxygen Generation as a Major Cause for Parasitic Reactions During Cycling of Aprotic Lithium–Oxygen Batteries. *Nat. Energy.* 2017. 2: 17036.
- [13] Jung H.G., et al. An Improved High-Performance Lithium-Air Battery. *Nat. Chem.* 2012. 4: 579–85.
- [14] Xu D., et al. Novel DMSO-Based Electrolyte For High Performance Rechargeable Li-O<sub>2</sub> Batteries. *Chem. Commun.* 2012. 48: 6948–50.
- [15] Yao X., et al. Why Do Lithium-Oxygen Batteries Fail: Parasitic Chemical Reactions and Their Synergistic Effect. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. 55: 11344–53.
- [16] Luntz A.C., McCloskey B.D. Li–Air Batteries: Importance of Singlet Oxygen. *Nat. Energy.* 2017. 2: 17056.
- [17] Liu B., et al. Enhanced Cycling Stability of Rechargeable Li-O<sub>2</sub> Batteries Using High-Concentration Electrolytes. *Adv. Funct. Mater.* 2016. 26: 605–613.
- [18] Kwak W.-J., et al. Optimized Electrolyte with High Electrochemical Stability and Oxygen Solubility for Lithium–Oxygen and Lithium–Air Batteries. *ACS Energy Lett.* 2020. 5: 2182–2190.
- [19] Yu Y., et al. A Renaissance of N,N-Dimethylacetamide-Based Electrolytes to Promote the Cycling Stability of Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Energy & Environ. Sci.* 2020. 13: 3075–3081.
- [20] Sun Z., et al. High-Performance Lithium–Oxygen Batteries Using a Urea-Based Electrolyte with Kinetically Favorable One-Electron Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation Pathways. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. e202207570.
- [21] Aetukuri N.B., et al. Solvating Additives Drive Solution-Mediated Electrochemistry and Enhance Toroid Growth in Non-Aqueous Li-O<sub>2</sub> Batteries. *Nat. Chem.* 2015. 7: 50–60.
- [22] Li F., et al. The Water Catalysis at Oxygen Cathodes of Lithium–Oxygen Cells. *Nat. Commun.* 2015. 6: 7843.

- [23] **Lim H.K., et al.** Toward a Lithium-"Air" Battery: The Effect of CO<sub>2</sub> on the Chemistry of a Lithium-Oxygen Cell. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. 135: 9733–9742.
- [24] **Yin W., et al.** Chemical Vs Electrochemical Formation of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a Discharge Product in Li-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Batteries by Controlling the Superoxide Intermediate. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. 8: 214–222.
- [25] **Chen K., et al.** The Stabilization Effect of CO<sub>2</sub> in Lithium-Oxygen/CO<sub>2</sub> Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. 59: 16661–16667.
- [26] **Ma J.L., et al.** Reversible Nitrogen Fixation Based on a Rechargeable Lithium-Nitrogen Battery for Energy Storage. *Chem.* 2017. 2: 525–532.
- [27] **Lee H.C., et al.** High-Energy-Density Li-O<sub>2</sub> Battery at Cell Scale with Folded Cell Structure. *Joule.* 2019. 3: 542–556.
- [28] **Zhao S., et al.** Failure Analysis of Pouch-Type Li–O<sub>2</sub> Batteries with Superior Energy Density. *J. Energy Chem.* 2020. 45: 74–82.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ЧЖАН Синьбо** – директор Государственной ведущей лаборатории по использованию редкоземельных ресурсов, Чанчуньский институт прикладной химии, Китайская академия наук.

**ФЭН Ли** – профессор, Институт исследования металлов, Китайская академия наук.