

文章编号: 2096-2983(2025)01-0001-10

DOI: 10.13258/j.cnki.nmme.20241125001

引文格式: 韦超, 刘雨霖, 庞越鹏. 氢化物基锂离子电池负极材料的研究进展[J]. 有色金属材料与工程, 2025, 46(1): 1-10. DOI: 10.13258/j.cnki.nmme.20241125001. WEI Chao, LIU Yulin, PANG Yuepeng. Research progress of hydride-based anode materials for lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2025, 46(1): 1-10.

氢化物基锂离子电池负极材料的研究进展

韦超, 刘雨霖, 庞越鹏

(上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: 开发新型锂离子电池负极材料是进一步提升锂离子电池综合电化学性能的重要方向。基于转化反应机制的氢化物基锂离子电池负极材料, 具有较高的理论比容量和良好的电化学反应动力学性能, 受到了广泛的关注。然而, 氢化物基负极材料在电池中服役时, 存在充放电性能差、循环稳定性不足等问题。研究表明, 这些问题与氢化物的放电产物分相、氢化物与电解质会发生副反应等因素密切相关。综述了氢化物基锂离子电池负极材料的研究进展, 包括典型氢化物的结构特点和电化学性能, 并探讨了进一步提高氢化物基锂离子电池负极材料性能的途径, 如结构优化和纳米限域等。

关键词: 锂离子电池; 氢化物; 负极材料

中图分类号: TM 912; O 611.6 文献标志码: A

Research progress of hydride-based anode materials for lithium-ion batteries

WEI Chao, LIU Yulin, PANG Yuepeng

(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Developing novel anode materials for lithium-ion batteries is an important direction for further improving the overall electrochemical performance of lithium-ion batteries. The hydride-based lithium-ion battery anode materials based on a conversion reaction mechanism have high theoretical specific capacity and good electrochemical reaction kinetic performance and have caused widespread attention. However, hydride-based anode materials have problems such as poor charge-discharge performance and insufficient cycling stability when used in batteries. Studies have shown that these problems are closely related to some factors such as phase separation of discharge products from hydrides and side reactions between hydrides and electrolytes. The recent research progress on hydride-based anode materials was summarized, including the structural characteristics and electrochemical performance of typical hydrides, and the ways to further improve the performance of hydride-based anode materials were explored, such as structural optimization and nanoconfinement.

Keywords: lithium-ion battery; hydride; anode material

收稿日期: 2024-11-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52171218)

第一作者: 韦超(2000—), 男, 硕士研究生。研究方向: 锂离子电池材料。E-mail: weichao201809@163.com

通信作者: 庞越鹏(1987—), 男, 教授。研究方向: 锂离子电池、氢化物基全固态电池关键材料。E-mail: pangyp@usst.edu.cn

化石燃料的过度使用不仅会导致资源枯竭,还会引发严重的环境污染和气候问题。作为一种清洁的能源和高效的转换技术,锂离子电池凭借其高能量密度、长循环性能和快速充电能力^[1],成为替代传统能源的重要选择。锂离子电池不仅广泛应用于便携式电子设备和电动汽车,还在可再生能源的储能系统中发挥关键作用,为实现全球能源结构转型和碳中和目标提供了重要支持^[2-3]。

锂离子电池负极材料(锂离子电池负极材料下文均简称为负极材料)除了金属锂外^[4],还包括基于嵌入反应机制的石墨和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[5]、基于合金化反应机制的硅和锡等^[6]、以及基于转化反应机制的 Fe_2O_3 和 CoS 等。作为嵌入反应机制储锂的代表,石墨具有良好的循环性能,并具备高的安全性,已实现大规模商业化应用。然而,其理论质量比容量(文中比容量如无特殊说明,均指放电比容量)仅为 $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,无法满足高能量密度的需求。

硅是合金化型负极材料的代表,近年来受到了研究者的广泛关注,具有很高的理论质量比容量($4200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$),但其巨大的体积变化易导致结构不稳定和性能衰退^[7]。基于转化反应机制的负极材料,能够通过多个电子的氧化还原反应提供较高的理论比容量。然而,可逆储锂过程中涉及复杂的多相反应,且动力学性能较差,导致较高的充放电过电势和较低的循环稳定性,严重阻碍了其发展。

氢化物是指含有独特 H^\ominus (氢负离子)的化合物。Oumellal 等^[8]首次报道了氢化物在负极材料中的应用。二元氢化物和三元氢化物的理论体积比容量和理论质量比容量如图 1 所示^[9]。对负极材料而言,具有合适的电化学反应电势、优异的反应动力学性能以及较大的可逆离子容量尤为重要^[10-11]。部

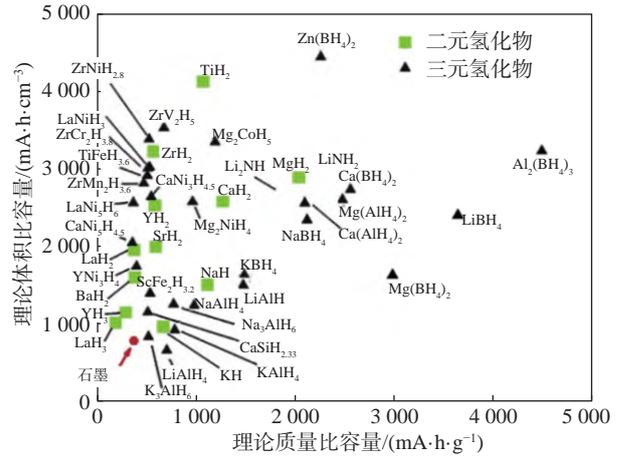


图 1 二元氢化物和三元氢化物电池的理论体积比容量和理论质量比容量^[9]

Fig.1 Theoretical volumetric specific capacity and theoretical gravimetric specific capacity of the batteries with binary hydrides and ternary hydrides^[9]

分氢化物能够通过转化反应与锂离子发生可逆电化学反应^[12-13],并可逆生成氢化锂及相应的金属单质或合金,从而实现储锂。由于氢原子的相对分子质量远低于氧、硫等原子的,氢化物的理论比容量显著高于典型的转化型负极材料的^[14]。此外,氢化物基负极材料中的氢离子扩散速率快,有助于降低充放电过程中的过电势^[15-16]。为了全面介绍氢化物基负极材料的优异性能及其相关机制,本文综述了氢化物基负极材料的最新研究进展,包括典型化合物的结构与储锂特性,以及提升其综合电化学性能的策略。本文重点介绍了几种典型氢化物基负极材料(见表 1),并讨论了作为负极材料的典型化合物及其改进策略。表 1 中,EC(ethylene carbonate)为碳酸乙烯酯、DEC(diethyl carbonate)为碳酸二乙酯、DMC(dimethyl carbonate)为碳酸二甲酯、FEC(fluoroethylene carbonate)为氟代碳酸乙烯酯。

表 1 典型氢化物及其电池的性能

Tab.1 Typical hydrides and battery performance

负极材料	理论质量比容量/($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均电压/V	电池性能
MgH_2 ^[17]	2 038	0.34	MgH_2 1 mol/L LiPF_6 (EC与DEC的体积比为2:1),10%(体积分数) FEC Li电池 (首圈面积比容量为 $133 \mu\text{A} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$,电流密度为 $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,25 °C)
$\text{MgH}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ^[18]	2 018	0.50	$\text{MgH}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ LiBH_4 Li电池 (首圈质量比容量为 $1650 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,质量电流密度为 0.1 A/g ,120 °C)
LiAlH_4 ^[19]	2 119	0.74	LiAlH_4 1 mol/L LiPF_6 (EC与DMC的体积比为1:1) Li电池 (首圈质量比容量为 $1180 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,质量电流密度为 0.1 A/g ,25 °C)
Li_3AlH_6 ^[20]	1 493	0.33	Li_3AlH_6 1 mol/L LiPF_6 (EC、DEC、DMC的体积比为1:1:1) Li电池 (首圈质量比容量为 $676 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,质量电流密度为 0.1 A/g ,25 °C)
$\text{MgH}_2\text{-Nd}_4\text{H}_5\text{-Mg}_2\text{NiH}_4$ ^[21]	1 352	0.45	$\text{Nd}_4\text{Mg}_{80}\text{Ni}_8\text{H}_4$ LiBH_4 Li电池 (首圈质量比容量为 $1191 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,质量电流密度为 0.1 A/g ,120 °C)

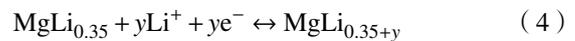
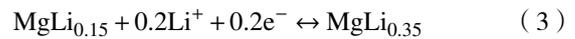
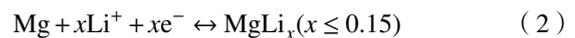
1 二元氢化物

二元氢化物是由两种元素组成的氢化物, 其中一种为氢, 另一种可以是镁、铝、钛等, 是结构最简单的氢化物^[22]。二元氢化物可以通过转化反应可逆地储存锂离子, 因其独特的电化学性能, 近年来得到了广泛关注。

1.1 典型化合物

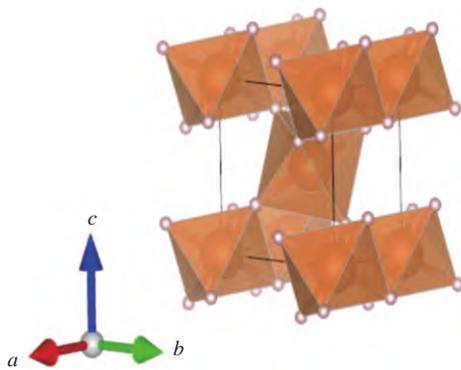
MgH₂ 常被用于储氢, 可通过化学反应储存质量分数为 7.6% 的氢。2008 年以来, MgH₂ 因其高理论比容量和优异的循环稳定性, 成为研究最广泛的氢化物基负极材料之一。在结构上, MgH₂ 在不同压力和温度条件下存在 5 种空间群结构 (P4₂/mnm、Pa、Pbcn、Pbc2₁、Pnma), 其中 P4₂/mnm 空间群结构在室温下最稳定, 如图 2(a) 所示^[23]。Oumellal 等^[8] 发现, MgH₂ 的理论质量比容量为 2 038 mA · h/g, 并能够在 0.34 V 的平均电压(文中的对电极均为

锂)下实现 1 480 mA · h/g 的可逆质量比容量, 且过电势较小, 约为 0.2 V, 如图 2(b) 所示^[8]。Brutti 等^[24-25] 进一步研究了 MgH₂ 的反应机制, 如图 2(c) 和 2(d) 所示。上述研究结果表明, 其锂化/脱锂反应不仅是简单的转化路径, 还涉及锂合金化以及可能形成中间相 Li-Mg-H 的过程。MgH₂ 的可逆锂离子储存反应式如下:

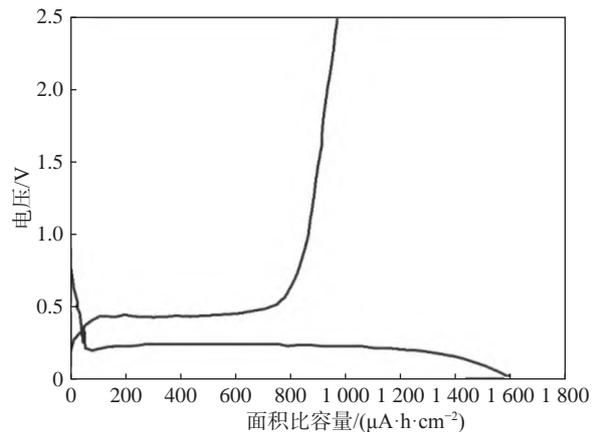


即首先 MgH₂ 嵌入锂中转化为镁和 LiH; 然后金属镁和锂离子合金化, 形成 MgLi_x; 接下来 Li-Mg 固溶体转化为 MgLi_{0.35}; 最后通过拓扑反应将锂离子进一步嵌入 MgLi_{0.35} 中。

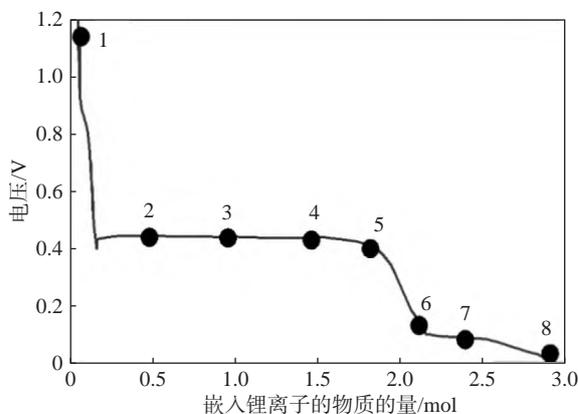
上述研究主要使用有机液态电解质, 通常会引



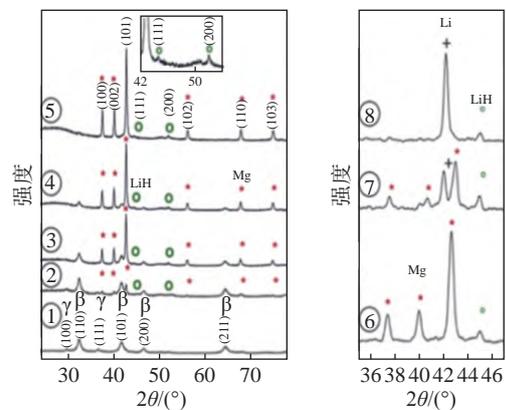
(a) P4₂/mnm 空间群结构示意图^[23]



(b) 首圈恒流充放电曲线^[8]



(c) 放电曲线^[24]



(d) 嵌锂过程中的 X 射线衍射谱图^[25]

图 2 MgH₂ 负极材料的 P4₂/mnm 空间群结构、MgH₂ 负极材料电池的性能和嵌锂过程中的 X 射线衍射谱图

Fig.2 P4₂/mnm space group structure of MgH₂ anode materials, performance of the batteries with MgH₂ anode materials, and X-ray diffraction patterns during the lithium insertion process of such batteries

发一定的副反应,导致循环过程中质量比容量衰减(例如,经过首圈循环后质量比容量为 $1\,480\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;经过 10 圈循环后质量比容量降至 $200\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。针对这一关键问题,Zeng 等^[18]提出采用固态电解质,如用 LiBH_4 替代液态电解质,可以避免电解质与负极材料之间发生明显的副反应。在以 MgH_2 和 LiBH_4 复合材料为负极材料的固态电池中,电池在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、质量电流密度为 100 mA/g 的条件下实现了 $1\,572\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的首圈质量比容量^[24],经过 10 圈循环后,质量比容量保持在 $1\,100\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上,93 圈循环后,质量比容量降至 $270\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。原因是 LiBH_4 与 MgH_2 具有良好的相容性,能够显著加速 MgH_2 中 H^\ominus 的传输以及 LiBH_4 中锂离子的传导,明显改善 MgH_2 负极材料的充放电动力学性能。

1.2 改进策略

MgH_2 有许多优点,但在实际应用中仍面临一些挑战,主要包括首圈库仑效率低和循环稳定性差这两大问题。这些问题与 MgH_2 负极材料的电化学

动力学性能、循环中的交变应力以及分相粉化有关。可以采用包覆、掺杂、催化和复合等策略来解决这些问题。

包覆可以有效提高 MgH_2 负极材料的反应动力学性能。Peng 等^[17]采用氢化磁控溅射的方法制备了 MgH_2 和碳包覆的 MgH_2 (记为 $\text{MgH}_2\text{-C}$)负极材料。组装的 $\text{MgH}_2|1\text{ mol/L LiPF}_6(\text{EC}$ 与 DEC 的体积比为 $2:1$), 10% (体积分数) $\text{FEC}|$ Li 电池,经过首圈循环后,面积比容量为 $133\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{h/cm}^2$,充电面积比容量为 $39\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{h/cm}^2$,库仑效率为 29.2% (计算得到),放电电压为 0.34 V ,如图 3(a)所示^[17]。采用 $\text{MgH}_2\text{-C}$ 负极材料组装的电池,经过首圈循环后,库仑效率提升至 47.5% ,放电电压降至 0.22 V ,如图 3(b)所示^[17]。这主要归因于无定形碳防止了 MgH_2 负极材料的团聚,从而显著提高了电池的首圈库仑效率,并缓解了循环过程中面积比容量的下降。

张丹阳^[26]制备了 MXene 掺杂 MgH_2 负极材料, MXene 质量分数为 20% 的 $\text{MgH}_2\text{-MXene}|$ $\text{LiBH}_4|$ Li

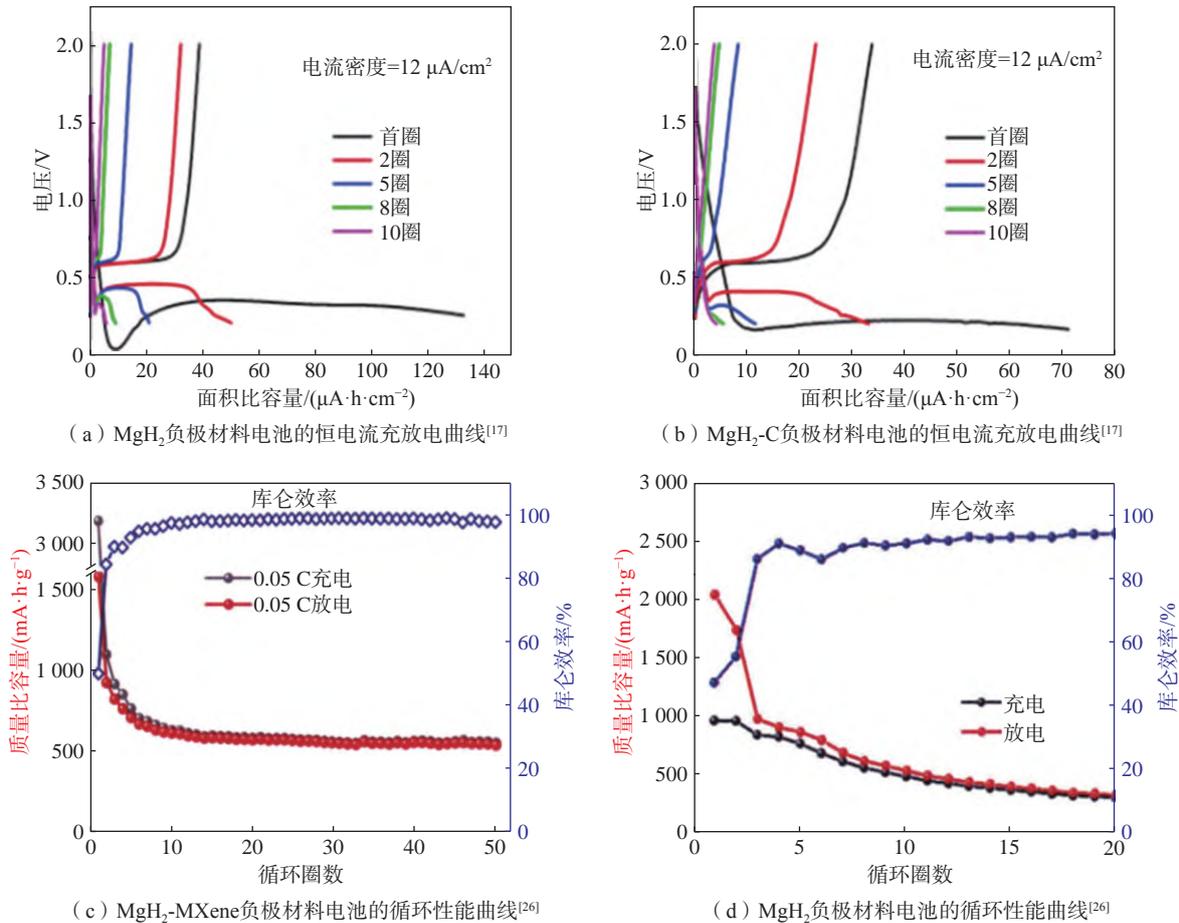
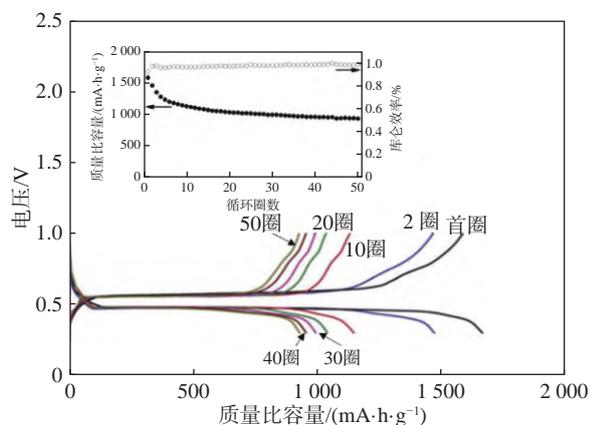


图 3 不同 MgH_2 负极材料电池的恒电流充放电曲线和循环性能曲线

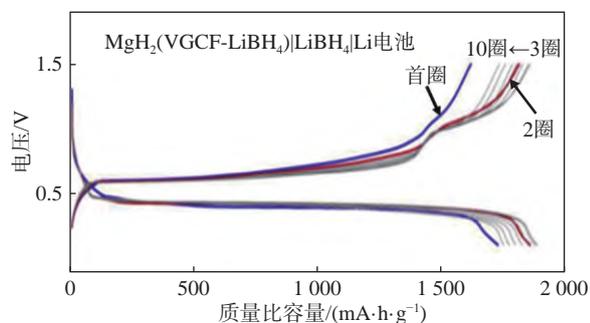
Fig.3 Constant current charge-discharge curves and cycling performance curves of the batteries with different MgH_2 anode materials

电池经过首圈循环后表现出较稳定的质量比容量,如图3(c)所示。然而纯 MgH_2 负极材料电池在经过20圈循环后,质量比容量降低至 $321 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,如图3(d)所示^[26]。主要原因在于, MXene 作为柔性载体对 MgH_2 进行改性后, MgH_2 颗粒重叠与团聚现象得到改善,有效缓解了 MgH_2 在反应过程中的体积变化,使材料性能得到显著提升。

催化剂的添加可以有效改善 MgH_2 负极材料的反应动力学性能。Zeng 等^[18] 组装的 Nb_2O_5 掺杂 MgH_2 的 $\text{MgH}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5|\text{LiBH}_4|\text{Li}$ 电池,经过首圈循环后电池的质量比容量约为 $1650 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,经过50圈循环后电池的质量比容量稳定在 $924 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,库仑效率高达 94.7%,如图4(a)所示。这种性能的改善归因于向 MgH_2 中掺入的 Nb_2O_5 催化剂,显著提高了反应的可逆性和首圈库仑效率。Xu 等^[27] 使用 TiF_3 催化的 MgH_2 作为锂/钠离子电池的负极材料,经过70圈循环后电池的质量比容量为 $543 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,并具有较高的容量保持率和更高的倍率性能, TiF_3 改善了 MgH_2 中氢的吸收动力学反应



(a) Ni_2O_5 掺杂 MgH_2 负极材料^[18]



(b) VGCF 复合 MgH_2 负极材料^[28]

图4 Nb_2O_5 掺杂 MgH_2 和 VGCF 复合 MgH_2 负极材料电池的恒电流充放电曲线及循环性能曲线

Fig.4 Galvanostatic charge-discharge curves and cycling performance curves of the batteries with Nb_2O_5 -doped MgH_2 anode materials and MgH_2 -VGCF composite anode materials

性能,并提高了锂离子的扩散速率。

Zeng 等^[28] 通过使用气相生长的碳纳米纤维 (vapor-phase grown carbon nanofiber, VGCF) 在负极材料中形成连续的电子传导路径,并组装了 $\text{MgH}_2(\text{VGCF-LiBH}_4)|\text{LiBH}_4|\text{Li}$ 电池。为避免锂镁合金和 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 的形成,电池工作电压范围设置在 $0.3 \sim 1.0 \text{ V}$ 。锂离子电池在经过50圈循环后仍具有 75.6% 的容量保持率,如图4(b)所示。循环性能的提升得益于 VGCF 对电池中电子传导能力的增强以及对 MgH_2 负极材料反应的优化。

Dao 等^[29] 通过添加具有高电导率和快速氢传输能力的 TiH_2 ,不仅改善了 MgH_2 的氢传输能力,还抑制了循环过程中镁颗粒的生长。López-Aranguren 等^[30] 组装的 $\text{MgH}_2\text{-TiH}_2|\text{LiBH}_4|\text{Li}$ 电池,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行恒电流循环测试,测试结果如图5所示。其中,富镁纳米复合材料表现出更高的质量比容量,而富钛纳米负极材料表现出了更优异的循环性能。

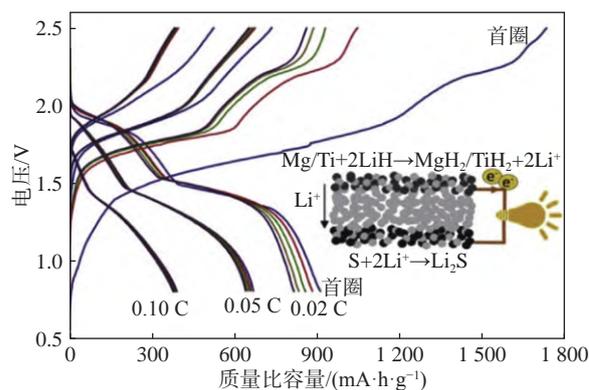


图5 $\text{MgH}_2\text{-TiH}_2$ 负极材料电池在不同倍率下的恒电流充放电曲线^[30]

Fig.5 Galvanostatic charge-discharge curves of the batteries with $\text{MgH}_2\text{-TiH}_2$ anode material at different rates^[30]

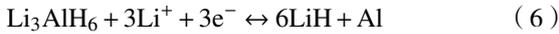
2 三元氢化物

三元氢化物中含有两种以上的非氢元素,常见的有 Li-Al 氢化物、 Na-Al 氢化物、 Mg-Ni 氢化物、 La-Ni 氢化物等。三元氢化物可被视为复杂氢化物。这类氢化物也能与锂发生转化反应。不同于二元氢化物,三元氢化物具有更大的成分和结构调控潜力,锂不仅可以与氢反应生成 LiH ,还能够与金属反应生成多种锂合金、固溶体或化合物。这种多样性使三元氢化物有可能用来制备出具有更优电化学性能的负极材料。

2.1 典型化合物

Li-Al 氢化物和 Na-Al 氢化物统称为铝氢化物,通常比二元氢化物具有更高的氢含量,这是因为它们由 AlH_4 四面体或 AlH_6 八面体形成的聚阴离子组成^[25]。铝氢化物作为负极材料的应用仍处于研究的起步阶段。作为转化型负极材料,氢化物中更高的氢含量意味着具有更高的理论比容量。此外,铝氢化物综合电化学性能优异^[31],是很有前景的锂离子电池负极候选材料。

LiAlH_4 ^[31]、 Li_3AlH_6 ^[32]、 NaAlH_4 ^[33] 和 Na_3AlH_6 ^[34] 的晶体结构示意图如图 6 所示。铝氢化物凭借其高理论比容量和良好的反应特性,在固态电池负极材料的研究中展现出巨大潜力。其反应式为:



这些反应在首圈放电过程中对应 0.78、0.27、0.15 V 这 3 个平台。需要注意的是,由于 LiAlH_4 在

热力学上的不稳定性,反应式(5)是不可逆的。根据反应式(5)和式(6),在 LiAlH_4 的锂化过程中, Li_3AlH_6 是中间产物,可通过转化反应可逆地储存 3 个锂离子,其理论质量比容量为 $1\,493 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。此外, LiAlH_4 在一定程度上能够传导锂离子。其锂离子的电导率在室温下为 $8.7 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下为 $4.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$,活化能为 0.76 eV。相比之下, Li_3AlH_6 的锂离子电导率更高,活化能更小,在室温~ $120 \text{ }^\circ\text{C}$,其电导率为 $1.4 \times 10^{-7} \sim 1.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,活化能为 0.61 eV。

NaAlH_4 具有 $\text{I}4_1/a$ 空间群结构,在 0.01~0.70 V 的电压范围内,通过转化反应嵌入 4 个锂离子,其理论质量比容量为 $1\,985 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ^[33]。初期 NaAlH_4 分解为 LiH、铝和具有 $\text{Fm}3m$ 空间群结构的 $\text{LiNa}_2\text{AlH}_6$,而非预期的具有 $\text{P}2_1/n$ 空间群结构的 Na_3AlH_6 ^[34]。其反应式为:

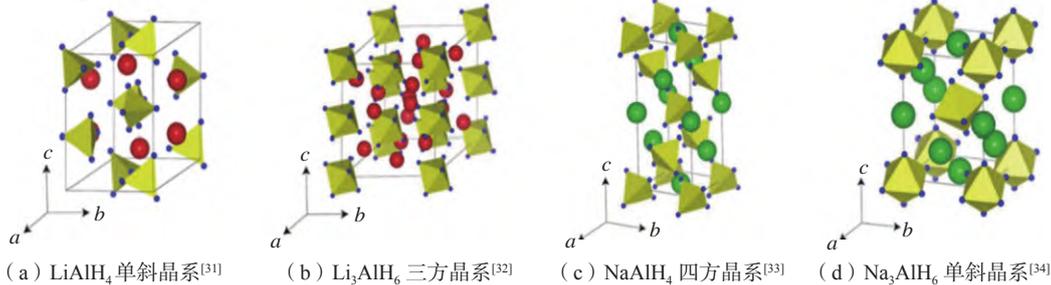
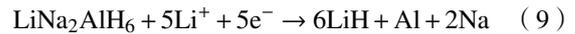
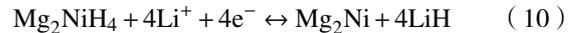


图 6 LiAlH_4 、 Li_3AlH_6 、 NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 的晶体结构示意图

Fig.6 Schematic diagrams of the crystal structures of LiAlH_4 , Li_3AlH_6 , NaAlH_4 , and Na_3AlH_6

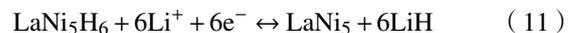
最终,分解生成的铝与锂离子反应形成锂铝合金(见反应式 7)。作为中间产物, $\text{LiNa}_2\text{AlH}_6$ 的理论质量比容量为 $1\,558 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,是一种具有潜力的锂离子电池负极候选材料。此外,根据计算, Na_3AlH_6 能够可逆地储存 6 个锂离子,其理论质量比容量为 $1\,576 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ^[34]。

在 Mg-Ni 氢化物中,以 Mg_2NiH_4 为代表,作为一种储氢能力出色的金属氢化物,含氢质量分数为 3.6%。它具有高温四方晶系和低温正交晶系两种晶体结构^[34],高温相对称性较高,排列较随机,容易发生扩散;而低温相中氢原子分布更有序,热力学稳定性较高。这种结构特性使其在不同操作条件下均能提高负极材料的性能^[35]。 Mg_2NiH_4 的可逆锂离子储存反应式如下:



Mg_2NiH_4 能够可逆地储存 4 个锂离子,理论质量比容量为 $963 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。Jiang 等^[36] 通过密度泛函理论计算得到, Mg_2NiH_4 的锂离子扩散系数为 $1.431 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

LaNi_5 具有 CaCu_5 型晶体结构,属六方晶系,具有 $\text{P}6/\text{mmm}$ ^[37] 空间群结构。 LaNi_5 具有很好的吸氢、放氢性能,当温度高于 $94 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,吸氢时形成氢化物 LaNi_5H_6 ^[38]。 LaNi_5H_6 不仅可以用作储氢材料,同时也可以用作电池材料, LaNi_5H_6 的可逆锂离子储存反应式如下:



LaNi_5H_6 能够可逆地储存 6 个锂离子,对应的理论质量比容量为 $369 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

上述研究揭示了三元氢化物与锂离子之间的电化学反应机制。然而,这些研究均采用有机液态电解质搭配负极材料,由于铝氢化物相比金属氢化物具有更强的还原性,产生了更严重的副反应,从而使其可逆性和循环性能较差。因此,使用固态电解质替代有机液态电解质是一种解决该问题的潜在策略。

Mo等^[39]首次使用 LiBH_4 作为固态电解质,并以 $\text{LiNa}_2\text{AlH}_6$ 作为负极材料构建了固态电池(solid-state batteries, SSBs)。构建的固态电池的电化学性能显著提升。此外,其他铝氢化物如 LiAlH_4 和 Li_3AlH_6 也被作为负极材料进行研究^[20, 40],并且均表现出优于有机液态电解质的性能。研究表明,这些性能的改善主要归因于氢化物基负极材料与氢化物电解质之间的相互作用。

2.2 改进策略

固态电解质在提高铝氢化物基负极材料性能方面具有重要的应用潜力。然而,要实现铝氢化物基负极材料在固态电池中的成功应用,还需进一步克服以下问题:(1)动力学性能差。在转化过程中,大规模结构重组和体积变化导致反应动力学性能变差;(2)高还原性。铝氢化物的高度还原性使其对

许多固态电解质极为敏感,从而影响材料的稳定性和兼容性;(3)不可逆的离子脱嵌及氢气生成。根据热力学特性,离子的嵌入和脱出过程以及氢气的生成存在不可逆性,进一步限制了其循环性能和可逆性。

为了解决氢气释放问题,或因铝氢化物与不稳定的固态电解质中间相相互作用引起的机械不稳定性和活性物质消耗等问题,研究人员提出了材料和结构的设计策略,如纳米化、原位复合和机械化学处理。

Pang等^[40]在 LiAlH_4 和锂之间通过短路电化学反应,借助快速电子和锂离子导体,原位制备了分散的铝纳米颗粒和无定形 Li_3AlH_6 基质复合的负极材料(简称Li-Al-H负极材料),如图7(a)所示。该Li-Al-H负极材料电池在质量比容量(经过首圈循环后的质量比容量为 $2\,266\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)、库仑效率(88.0%)、循环稳定性(经过100圈循环后的容量保持率为71.0%)和倍率性能(在 0.5 A/g 质量电流密度下的质量比容量为 $1\,416\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)等方面表现良好,实现了电池的稳定循环,如图7(b)、7(c)所示。这种固态预锂化方法也可以应用于其他贫锂负极材料。

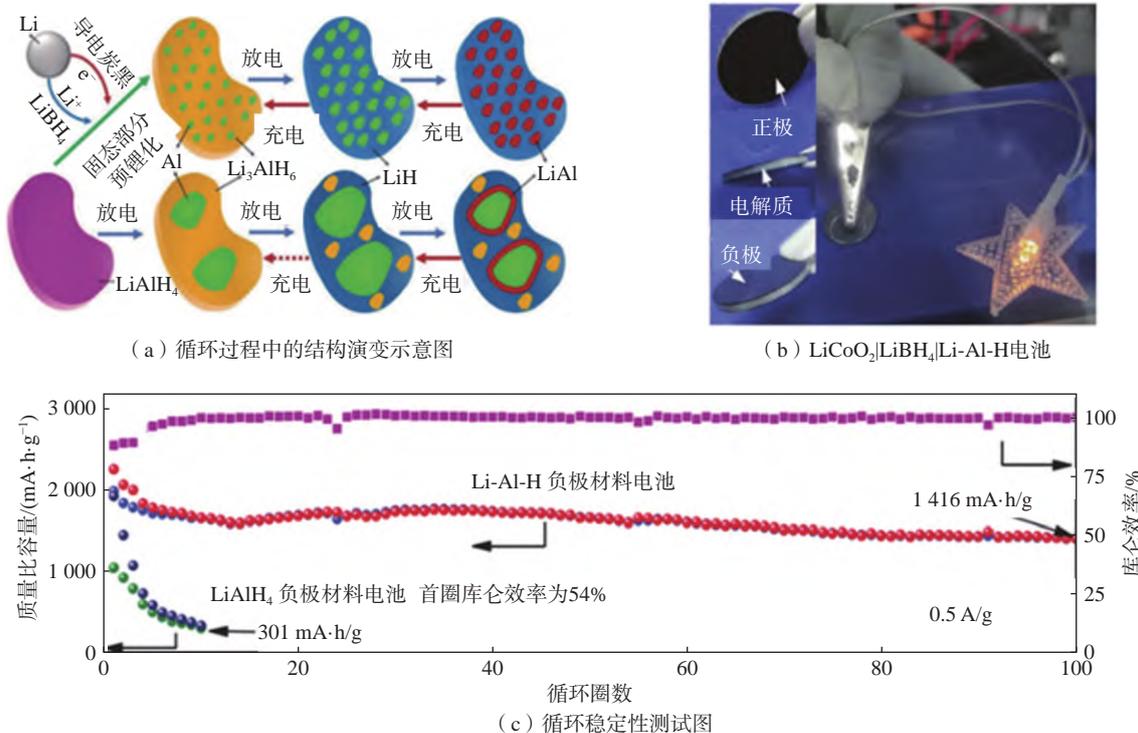


图7 $\text{Li}_3\text{AlH}_6\text{-Al}$ 和 LiAlH_4 负极材料的结构演变示意图及其电池的循环稳定性^[40]

Fig.7 Schematic illustration of the structural evolution of $\text{Li}_3\text{AlH}_6\text{-Al}$ and LiAlH_4 anode materials and the cyclic stability performance of the batteries with these anode materials^[40]

此外, Yang 等^[41]利用 Na_3AlH_6 与 LiBH_4 反应制备了 $\text{Li}_3\text{AlH}_6\text{-LiBH}_4\text{-NaBH}_4$ 负极材料。这种结构确保了 Li_3AlH_6 与电解质之间的紧密接触, 并通过钠离子部分替代锂离子, 增强了电池负极材料的离子导电性。 $\text{Li}_3\text{AlH}_6\text{-LiBH}_4\text{-NaBH}_4$ 负极材料电池的首圈质量比容量为 $1\ 722\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$, 经过 150 圈循环后质量比容量保持在 $990\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$, 比简单混合负极材料电池的提高了 30%。

对 Mg_2NiH_4 进行掺杂改性和纳米限域可提高其电化学性能。Jiang 等^[36]通过第一性原理, 分析了 Mg_2NiH_4 的原子结构、电子结构、电化学性质和锂离子扩散性质。研究人员通过分析 Mg_2NiH_4 本身的结构和电化学性能得出, 相比于传统的负极材料, 掺锂的 Mg_2NiH_4 负极材料展现出较高的理论质量比容量和较高的锂离子扩散系数, 即掺锂的 Mg_2NiH_4 储锂性能得到改善。

随后, Gao 等^[21]通过一种原位构建电子/离子双导电框架的策略, 在单相 $\text{Nd}_4\text{Mg}_{80}\text{Ni}_8$ 合金上加氢, 原位制备 MgH_2 和 Mg_2NiH_4 , 并将生成的 MgH_2 和 Mg_2NiH_4 限制在均匀分布的、具有高锂离子和电子导电性的 Nd_2H_5 框架中。这种方法不仅缩短了整个负极材料的锂离子和电子扩散路径, 而且减小了由于金属氢化物体积变化引起的应力。该策略实现了电子和离子双导电的协同作用, 显著提高了电池的导电性能和离子迁移速率。

3 总结与展望

将氢化物基负极材料引入锂离子电池为其实际应用带来了新的机遇。二元氢化物和三元氢化物作为负极材料, 通过与锂发生转换反应, 能提供超高的理论比容量。在经过纳米化和合理的成分设计与结构优化后, 这些氢化物展现出较高的可逆比容量、优异的倍率性能以及良好的循环稳定性。进一步探索氢化物作为负极材料的应用仍具有重要意义, 尤其在以下几个方面:

(1) 理解氢化物基负极材料的转化反应机制, 以提升其可逆离子容量、反应速率和循环性能。转化反应中涉及的氢化物具有独特优势, 通过掺杂、纳米化及表面包覆进一步优化氢化物基负极材料, 有望推动其迈向实际应用。

(2) 优化负极材料结构设计, 缓解体积变化对循环稳定性的影响。氢化物在充放电过程中会经历

显著的体积膨胀和收缩, 导致负极材料结构破坏并加速容量衰减。通过构建多级孔隙结构、实现负极材料纳米化以及进行复合材料设计(如与导电炭黑复合), 可以有效分散体积变化诱发的应力, 同时保持负极材料结构的完整性, 进而提升循环性能。

(3) 探索合适的电解质材料, 改善界面化学稳定性和离子导电性。氢化物基负极材料在传统液态电解质中的稳定性和兼容性较差, 可能导致界面副反应和不可逆的容量损失。固态电解质(如 LiBH_4) 由于其优异的锂离子迁移能力和 H^\ominus 迁移能力以及较高的化学稳定性, 被认为是理想选择。探索新型电解质配方或采用表面多层技术, 可以进一步改善氢化物与电解质界面的稳定性。

(4) 探索新型金属氢化物及其复合材料。目前研究主要集中在 MgH_2 、 LiAlH_4 等少数几种金属氢化物上。开发其他具有独特性质的氢化物(如轻质氢化物或多元复合氢化物), 并与其他高性能材料(如硅或锡基材料)复合, 有望提高整体电化学性能, 进一步扩大氢化物基负极材料的应用范围。

参考文献:

- [1] CHENG H, SHAPTER J G, LI Y Y, et al. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57: 451-468.
- [2] 仇健, 盛子墨, 马乾乾, 等. Bi 掺杂 O3 型 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 钠离子电池层状正极材料的制备与储钠性能 [J]. *有色金属材料与工程*, 2024, 45(1): 16-25.
- [3] 许若冰, 蒋顺豪, 秦嘉壑, 等. 尖晶石型 LiMn_2O_4 的包覆改性及其盐湖提锂性能研究 [J/OL]. *有色金属材料与工程*. <https://doi.org/10.13258/j.cnki.nmme.20240308001>.
- [4] ZHANG H Y, JU S L, XIA G L, et al. Identifying the positive role of lithium hydride in stabilizing Li metal anodes[J]. *Science Advances*, 2022, 8(3): eabl8245.
- [5] 卢嘉黎, 齐子欣, 骆赛男. 2D-MOF 衍生的 CoSe/多孔片层碳载体的制备及其在锂硫电池中的性能研究 [J/OL]. *有色金属材料与工程*. <https://doi.org/10.13258/j.cnki.nmme.20240311001>.
- [6] LI J R, SU H, LIU Y, et al. Li alloys in all solid-state lithium batteries: a review of fundamentals and applications[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2024, 7(1): 18.
- [7] SADDIQUE J, WU M J, ALI W, et al. Opportunities and challenges of nano Si/C composites in lithium ion battery: a mini review[J]. *Journal of Alloys and*

- Compounds, 2024, 978: 173507.
- [8] OUMELLAL Y, ROUGIER A, NAZRI G A, et al. Metal hydrides for lithium-ion batteries[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 916–921.
- [9] CUAN J, ZHOU Y, ZHOU T F, et al. Borohydride-scaffolded Li/Na/Mg fast ionic conductors for promising solid-state electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(1): 1803533.
- [10] KUANG Y D, CHEN C J, KIRSCH D, et al. Thick electrode batteries: principles, opportunities, and challenges[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(33): 1901457.
- [11] 柯承志, 肖本胜, 李苗, 等. 电极材料储锂行为及其机制的原位透射电镜研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(4): 1219–1236.
- [12] MOHTADI R, ORIMO S I. The renaissance of hydrides as energy materials[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 2(3): 16091.
- [13] LIN Y F, ZHANG H, LIU L, et al. Understanding lithium hydride in lithium metal batteries: advances, controversies, and perspectives[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(18): 17241–17252.
- [14] BELKOVA N V, EPSTEIN L M, FILIPPOV O A, et al. Hydrogen and dihydrogen bonds in the reactions of metal hydrides[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(15): 8545–8587.
- [15] HE T, CAO H J, CHEN P. Complex hydrides for energy storage, conversion, and utilization[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1902757.
- [16] CHENG Q H, SUN D L, YU X B. Metal hydrides for lithium-ion battery application: a review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 769: 167–185.
- [17] PENG X, WANG H, HU R Z, et al. Electrochemical performances of MgH_2 and MgH_2 -C films for lithium ion battery anode[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 711: 473–479.
- [18] ZENG L, KAWAHITO K, ICHIKAWA T. Metal hydride-based materials as negative electrode for all-solid-state lithium-ion batteries[M]//YANG D F. *Alkali-ion Batteries*. Rijeka: IntechOpen, 2016.
- [19] SILVESTRI L, FORGIA S, FARINA L, et al. Lithium alanates as negative electrodes in lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(6): 877–886.
- [20] LIANG C, YE Z Z, YANG Y X, et al. Lithium aluminum hydride Li_3AlH_6 : new insight into the anode material for liquid-state lithium-ion batteries[J]. *Heliyon*, 2023, 9(11): e21765.
- [21] GAO P Y, JU S L, LIU Z P, et al. Metal hydrides with in situ built electron/ion dual-conductive framework for stable all-solid-state Li-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 8040–8050.
- [22] AYMARD L, OUMELLAL Y, BONNET J P. Metal hydrides: an innovative and challenging conversion reaction anode for lithium-ion batteries[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, 6(1): 1821–1839.
- [23] VAJEESTON P, RAVINDRAN P, KJEKSHUS A, et al. Pressure-induced structural transitions in MgH_2 [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(17): 175506.
- [24] BRUTTI S, MULAS G, PICIOLLO E, et al. Magnesium hydride as a high capacity negative electrode for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(29): 14531–14537.
- [25] BRUTTI S, PANERO S, PAOLONE A, et al. Hydrides as high capacity anodes in lithium cells: an italian “ futuro in ricerca di base FIRB-2010” project[J]. *Challenges*, 2017, 8(1): 8.
- [26] 张丹阳. MXene(Ti_3C_2) 负载氢化镁的复合材料制备及其电化学性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- [27] XU Y L, MULDER F M. TiF_3 catalyzed MgH_2 as a Li/Na ion battery anode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(43): 20033–20040.
- [28] ZENG L, ICHIKAWA T, KAWAHITO K, et al. Bulk-type all-solid-state lithium-ion batteries: remarkable performances of a carbon nanofiber-supported MgH_2 composite electrode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2261–2266.
- [29] DAO A H, BERTI N, LÓPEZ-ARANGUREN P, et al. Electrochemical properties of MgH_2 - TiH_2 nanocomposite as active materials for all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 397: 143–149.
- [30] LÓPEZ-ARANGUREN P, BERTI N, DAO A H, et al. An all-solid-state metal hydride-sulfur lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 56–60.
- [31] SARTORI S, CUEVAS F, LATROCHE M. Metal hydrides used as negative electrode materials for Li-ion batteries[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(2): 135.
- [32] TEPROVICH JR J A, ZHANG J X, COLÓN-MERCADO H, et al. Li-driven electrochemical conversion reaction of AlH_3 , $LiAlH_4$, and $NaAlH_4$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(9): 4666–4674.
- [33] SILVESTRI L, NAVARRA M A, BRUTTI S, et al. Failure mechanism of $NaAlH_4$ negative electrodes in lithium cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 253: 218–226.
- [34] NORÉUS D, WERNER P E. The structure of the low temperature phase $Mg_2NiH_4(LT)$ [J]. *Materials Research*

- Bulletin, 1981, 16(2): 199–206.
- [35] GENOSSAR J, RUDMAN P S. Structural transformation in Mg_2NiH_4 [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1981, 42(7): 611–616.
- [36] JIANG G Z, QIAN Z, BOUOUDINA M, et al. Exploring pristine and Li-doped Mg_2NiH_4 compounds with potential lithium-storage properties: Ab initio insight[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 746: 140–146.
- [37] SOUBEYROUX J L, PERCHERON-GUEGAN A, ACHARD J C. Localization of hydrogen (deuterium) in $\alpha\text{-LaNi}_5\text{H}_x$ ($x=0.1$ and 0.4)[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1987, 129: 181–186.
- [38] 宏存茂, 林秋竹, 韩德刚. LaNi_5 合金的吸氢动力学 [J]. *物理化学学报*, 1992, 8(5): 586–594.
- [39] MO F J, CHI X W, YANG S P, et al. Stable three-dimensional metal hydride anodes for solid-state lithium storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 423–428.
- [40] PANG Y P, WANG X T, SHI X X, et al. Solid-state prelithiation enables high-performance Li-Al-H anode for solid-state batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(12): 1902795.
- [41] YANG S P, WANG H Z, MAN H, et al. An enhanced Li_3AlH_6 anode prepared by a solid-state ion exchange method for use in a solid-state lithium-ion battery[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(9): 9487–9498.

(编辑: 毕莉明)