

锂电池负极中氢化锂研究的一些思考和探讨

杨立萱^{1,2}, 庄想春^{1,2}, 李杰东¹, 谢 斌¹, 张圣行¹, 杜 丽¹, 吴容先¹, 邓文婷¹,
初 颖¹, 孙金燃¹, 李川川¹, 倪 玲¹, 董杉木^{1,2,3}, 许高洁^{1,3}, 崔光磊^{1,2,3}

(1. 青岛新能源山东省实验室, 青岛储能产业技术研究院, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101;
2. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049; 3. 山东能源研究院, 山东 青岛 266101)

摘 要: 发展高比容量负极材料是提升锂电池能量密度的重要技术路线。然而, 高比容量负极材料在充放电循环过程中存在不可逆体积膨胀大和界面副反应剧烈等问题挑战, 从而劣化下一代高比能锂电池的寿命和安全。近年来, 随着先进表征技术的发展, 研究发现循环后的锂电池负极中存在大量氢化锂, 但目前关于氢化锂的存在及其作用机制仍存在较大争议。本文通过综述相关文献, 首先总结了氢化锂的基本物理化学性质, 然后系统回顾了氢化锂在非锂金属负极、金属锂负极中的研究进展以及氢化物在非锂电池负极中的研究进展。最后, 针对氢化锂诱导负极失效和保护机制提出一些思考和探讨, 并对高容量负极材料、界面和电解液的优化改进提出展望, 旨在推动下一代高比能锂电池的快速发展。

关键词: 锂离子电池; 锂金属电池; 负极失效; 氢化锂; 电极界面

中图分类号: TM911 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)06-1685-15

网络出版时间: 2025-05-18



锂电池具有能量密度高、循环寿命长、自放电小、工作温度范围宽、可快速充放电、无记忆效应和环境友好等优点, 目前已在便携式电子产品、电动汽车、智能电网储能和特种电源等领域取得了巨大的商业成功, 彻底改变了人类的生产生活方式^[1-2]。然而, 目前商品化锂电池的能量密度大多在 150~250 (W·h)/kg, 这难以有效满足新能源纯电动汽车 500 km 续航里程的使用需求(≥ 350 (W·h)/kg), 致使续航里程焦虑问题日益凸显^[3]。根据能量密度公式, 发展下一代高比能锂电池的主要策略是采用高电压高容量正极材料和高容量负极材料^[4]。然而, 下一代高比能锂电池中的化学环境复杂, 电极/电解液界面反应加剧, 循环寿命失效和热安全劣化问题突出^[5-11]。因此, 为了加快下一代高比能锂电池的产业化进程, 亟需探究其寿命和安全失效机制并发展改善补强策略。

高比容量负极材料和界面失效是劣化下一代高

比能锂电池性能的重要因素^[3, 12-14]。在目前的负极材料中, 石墨基材料因综合性能优异, 市场占有率高达 98%^[15-16]。但是, 石墨材料的理论比容量仅为 372 (mA·h)/g, 这严重限制了锂电池能量密度的提升。目前, 为了取代和替换传统石墨负极, 发展高比容量负极材料的主要方向有 3 个(见图 1a): 第 1 类是基于锂合金化反应机制的高比容量负极材料, 如硅基材料(Si 或 SiO_x)和锗(Ge)^[13, 17]; 第 2 类是基于转化反应机制的高比容量负极材料, 如过渡金属氧化物/氮化物/氢化物^[18-20]; 第 3 类是基于锂沉积/剥离反应机制的单质锂负极^[14, 21]。然而, 随着充电/放电循环的进行, 这些高比容量负极材料的体积膨胀大(易粉化, 见图 1b), 界面副反应严重, 电解液消耗干涸速度加快, 致使下一代高比能锂电池的寿命和安全性能不及预期, 产业化进程受阻。然而, 目前对负极材料和界面失效劣化具体路径的认识尚不完善。借助于先进表征技术的发展, 直到最近的

收稿日期: 2024-12-03。 修订日期: 2024-12-26。

基金项目: 国家自然科学基金(22102206); 山东省自然科学基金(ZR2024YQ008)。

第一作者: 杨立萱(2001—), 女, 博士研究生。

通信作者: 许高洁(1987—), 男, 博士, 副研究员;

崔光磊(1973—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-12-03. Revised date: 2024-12-26.

First author: YANG Lixuan (2001—), female, Doctoral candidate.

E-mail: yanglx@qibebt.ac.cn

Correspondent author: XU Gaojie (1987—), male, Ph. D., Associate Professor.

CUI Guanglei (1973—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: xugj@qibebt.ac.cn; cuigl@qibebt.ac.cn

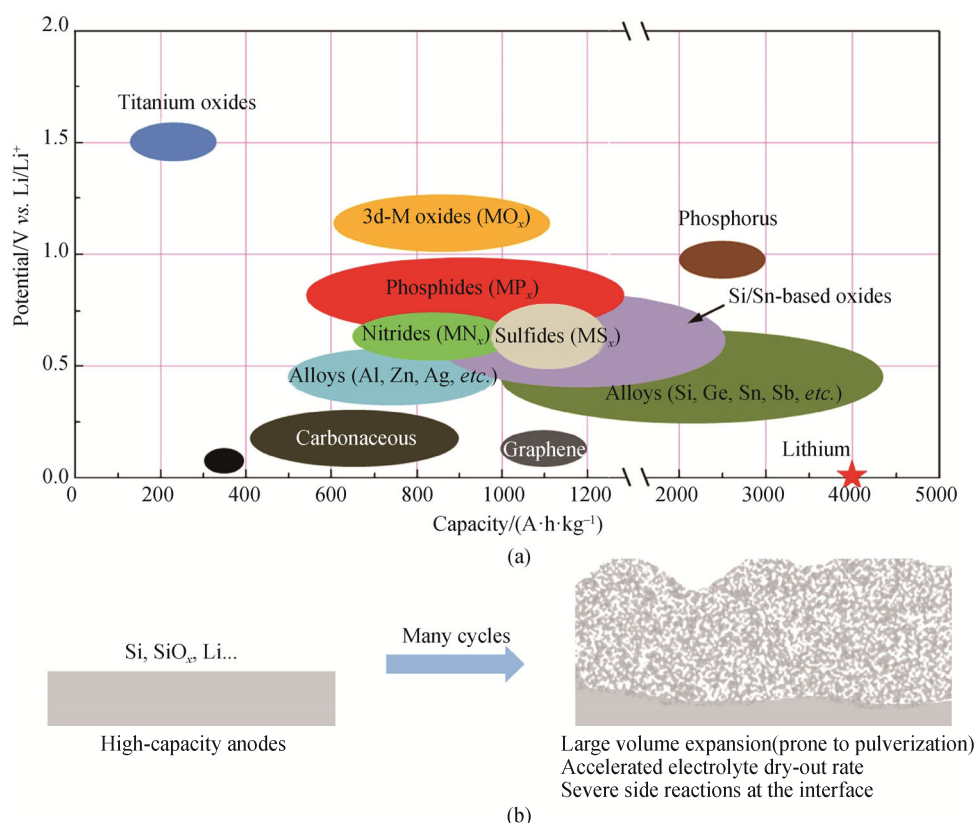


图1 锂电池负极材料发展路线图(a)^[6]; 高比容量负极材料所存在的问题(b)

Fig. 1 Development roadmap for Li batteries anode materials(a)^[6]; The current problems of high capacity anode materials(b)

研究才证实氢化锂(LiH)大量存在于循环后的锂电池负极中,但目前对于氢化锂(LiH)的认识却充满争议^[22]。

本文系统总结了氢化锂(LiH)的研究进展,并对氢化锂(LiH)诱导负极失效和保护作一些思考和探讨,以期指导高容量负极材料、界面和电解液的优化改进,促进下一代高比能锂电池的商业化进展。

1 氢化锂(LiH)的物理化学性质

氢化锂(LiH)是锂的氢化物,是很强的碱,无色晶体粉末,晶体属面心立方系(见图2),晶格常数为4.084 Å^[23-24],其商业产品通常带有杂质而呈现灰色。LiH的摩尔质量为7.95 g/mol,是最轻的离子化合物,其莫氏硬度为3.5(软性材料),密度为0.82 g/cm³,其质脆易碎,冷压过程中容易产生裂纹,但熔点高达682 °C。LiH不溶于但与所有质子有机溶剂有反应活性,其溶于非质子溶剂乙醚。氢化锂是碱金属氢化物和碱土金属氢化物中最稳定的,在室温条件下,在干燥空气或者氧气中可稳定存在。

在LiH制备方面,其主要的传统合成方法是将金属锂与高压氢气在高温(>300 °C)条件下反应(Li

+ 1/2H₂ → LiH),在此温度下锂是液态的(金属锂熔点约为180 °C),获取高纯LiH通常反应温度需要超过700 °C^[25-26]。尽管该反应的标准Gibbs自由能(Δ_rG^θ = -68.5 kJ/mol)为负,表明从热力学角度进行分析,分析反应是自发的,但由于反应速率慢,反应的进行通常依赖于高温和H₂压力^[27]。另外,

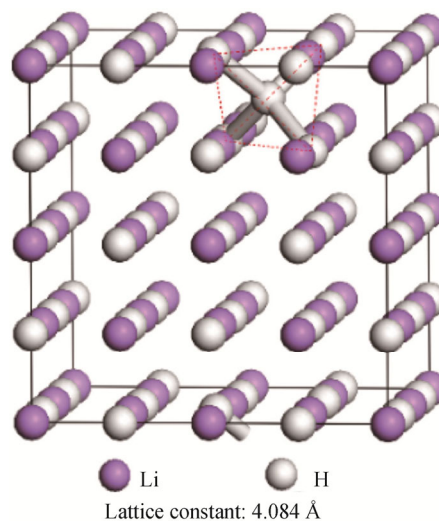


图2 LiH的晶格结构示意图^[24]

Fig. 2 Diagram of the lattice structure of LiH^[24]

LiH 可以通过热分解以下物质制备: 锂铝氢化物(200 °C), 硼氢化锂(300 °C), 正丁基锂(150 °C), 或乙基锂(120 °C)。文献[26]报道指出, 将金属锂放在丙酮溶剂中室温球磨 15 h(30 bar H₂), 即可获得纯度高达 98% 的 LiH。

LiH 相关的化学反应方面, LiH 粉末与低湿度的空气迅速反应生成 LiOH, Li₂O 和 Li₂CO₃, 在高湿度的空气中 LiH 粉末会自燃。LiH 对水和质子溶剂都有较高的反应活性, 会生成氢气和碱: $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow (\Delta_r G^\theta = -133.6 \text{ kJ/mol})^{[22, 25]}$; LiH 与液氨反应生成氨基锂溶液: $\text{LiH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{H}_2\uparrow$; LiH 与醇反应生成烷氧基锂溶液: $\text{LiH} + \text{ROH} \rightarrow \text{ROLi} + \text{H}_2\uparrow$ 。LiH 的带隙大约为 3.68 eV, 可以吸收波长在 350 nm 以下的紫外光(UV)。实验发现, 短暂的 UV 光照可使 LiH 发生明显的变色现象, 同时伴随着氢气的释放($2\text{LiH} + h\nu \rightarrow 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{H}_2\uparrow$), 而 LiH 传统热脱氢方法需要加热至 900 K 以上才能克服热力学的约束($2\text{LiH} \rightarrow 2\text{Li} + \text{H}_2\uparrow$)^[28]。LiH 光解变色后持续通入氢气流, 发生常温常压加氢现象, 这说明光照为 LiH 介导的可逆储氢过程提供了一个解决方案。LiH 的光解能产生氢空位和局域化的“活泼”电子, 这为 N₂ 的还原提供有利的环境, 实验也证实了 LiH 可实现光催化合成氨过程。LiH 本身就是储氢材料, LiH 中氢的含量是氢化钠中的 3 倍, LiH 自身也对氢气具有强吸附能力^[29], 因此, LiH 是很好的氢气发生器原料。另外, LiH 可以作为促进剂加强一些材料吸附储氢能力^[26, 30]。LiH 通常在特定的类金属氢化物的合成中作为氢化物还原剂, 例如, LiH 与四氯化硅反应制备硅烷: $4\text{LiH} + \text{SiCl}_4 \rightarrow 4\text{LiCl} + \text{SiH}_4\uparrow$ 。以下将总结其他与 LiH 相关的化学反应: LiH 与氮气加热反应生成氮化锂, $6\text{LiH} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\uparrow$; LiH 与二氧化硫反应生成连二亚硫酸锂或亚硫酸锂, $2\text{LiH} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\uparrow$, $2\text{LiH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\uparrow$, 但温度高于 50 °C 时生成硫化钠; LiH 与一氧化碳反应可以生成甲酸锂, $2\text{LiH} + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{LiHCOO} + \text{H}_2\uparrow$; LiH 与二氧化碳反应可以生成碳酸锂, $4\text{LiH} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$; LiH 与乙烯反应可以生成乙烷锂, $2\text{LiH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{LiC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\uparrow$; LiH 与乙炔反应可以生成乙炔锂, $2\text{LiH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{LiC}_2\text{H} + \text{H}_2\uparrow$; LiH 与氯化铝在乙醚或四氢呋喃中相互作用生成氢化铝锂, $8\text{LiH} + \text{Al}_2\text{Cl}_6 \rightarrow 2\text{Li}[\text{AlH}_4] + 6\text{LiCl}$; LiH 与硼的化合物反应来制备硼氢化锂, 例如 $4\text{LiH} + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{LiBH}_4 + 3\text{LiCl}$; LiH 与三乙基硼反应生成三乙基硼氢化锂,

$\text{LiH} + \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{LiBHEt}_3$; LiH 与卤代烃反应生成相应的烷基锂和卤化氢, 例如, $\text{LiH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{LiC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$, 这些 LiH 相关的化学反应将为电池负极中 LiH 的研究提供思考和借鉴。

2 氢化锂在非金属锂负极中研究进展

如前所述, 石墨是目前占据主导地位的锂电池负极材料。目前对于石墨负极界面化学组分认识日益完善, 传统的认识中石墨负极界面膜(SEI)组分主要有 ROCO₂Li, (CH₂OCO₂Li)₂, Li₂CO₃, Li₂O, LiF, LiOH, Li₂C₂O₄, ROLi, CH₃Li 等^[15, 31–37]。近年来, 通过原位滴定质谱技术确认了石墨负极 SEI 膜新组分 LiH(氘水 D₂O 滴定, $\text{LiH} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOD} + \text{HD}\uparrow$, $2\text{Li} + 2\text{D}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOD} + \text{D}_2\uparrow$)^[38–39]和乙炔锂(Li₂C₂, $\text{Li}_2\text{C}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow$)^[39–43]。有研究者采用 D₂O 滴定质谱技术(图 3a)首次在石墨负极上发现 LiH(2021 年), 而且发现 LiH 具有一定的电化学可逆性, 石墨嵌锂时 LiH 含量增加, 石墨脱锂时 LiH 含量减少(图 3b~图 3c)^[38]。随后发现, LiH 与传统 LiPF₆ 碳酸酯基电解液热兼容性差, 加热满嵌锂石墨会产生 H₂。采用绝热加速量热仪(ARC)进行的热致穿梭实验证实石墨负极 LiH 热致反应产 H₂ 穿梭到正极是触发锂离子电池早期热失控的重要因素。Yang 等(2024 年)在研究磷酸铁锂//石墨电池老化过程中发现, 随着老化温度的升高, 循环老化过程中非活性锂含量增加, 尤其是加速 Li_xC₆ 和 LiH(D₂SO₄ 滴定)的生成(图 3d~图 3e)^[39]。上述结果说明, 调控和抑制 LiH 在石墨负极的生成积累对于提升锂离子电池寿命和安全至关重要。但是, 滴定的方法只能确认 LiH 的存在, 但对其空间分布难以辨析。最近, Regan 等(2023 年)在扫描透射电子显微镜(STEM)中设置原位电化学装置并使用电子能量损失光谱(EELS)成像技术原位呈现出石墨负极表面 Li 和 LiH 的分布情况(见图 3f)^[44]。然而, 目前对于 LiH 在石墨负极的电化学可逆生成/分解机制及其如何影响 SEI 膜演变认识尚不充分。首先要探讨思考的问题是 LiH 是生成在石墨表界面还是嵌入到石墨体相里面? 如前所述, STEM-EELS 显示 LiH 生成在石墨负极的表面, 但该实验同时在石墨负极表面检测到 Li 单质的生成, 而在石墨正常的嵌锂/脱锂过程中不会析出 Li 单质^[44]。因此, 此种情况下检测到的 LiH 应是由 Li 单质与氢气在电解液中反应产生的^[45]。之所以考虑到 H⁻会随着 Li⁺嵌入进入到石墨体相中, 是因为有报道(2017 年)发现稀土元素

氢化物(如 REH_3 , $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$)可以通过促进 $\text{Li}_5\text{C}_6\text{H}$ 的形成提高石墨负极的嵌锂容量($\text{yC} + \text{REH}_3 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{REH}_2 + 2\text{Li}_x\text{C}_y\text{H}$) (见图 3g)^[46-47]。再者,要探讨思考的问题是 LiH 如何可逆生成和分解? 随着循环的进行,为何 LiH 的电化学

可逆性变差?

溶剂中的氢如何转变成 H^- ? Grey 等(2013 年)在研究基于转化反应机制的过渡金属氟化物/氧化物负极($\text{MF}_x/\text{M}_x\text{O}_y$, 如 RuO_2)时,发现超出理论值的额外比容量是由以下可逆反应贡献(至少部分可逆):

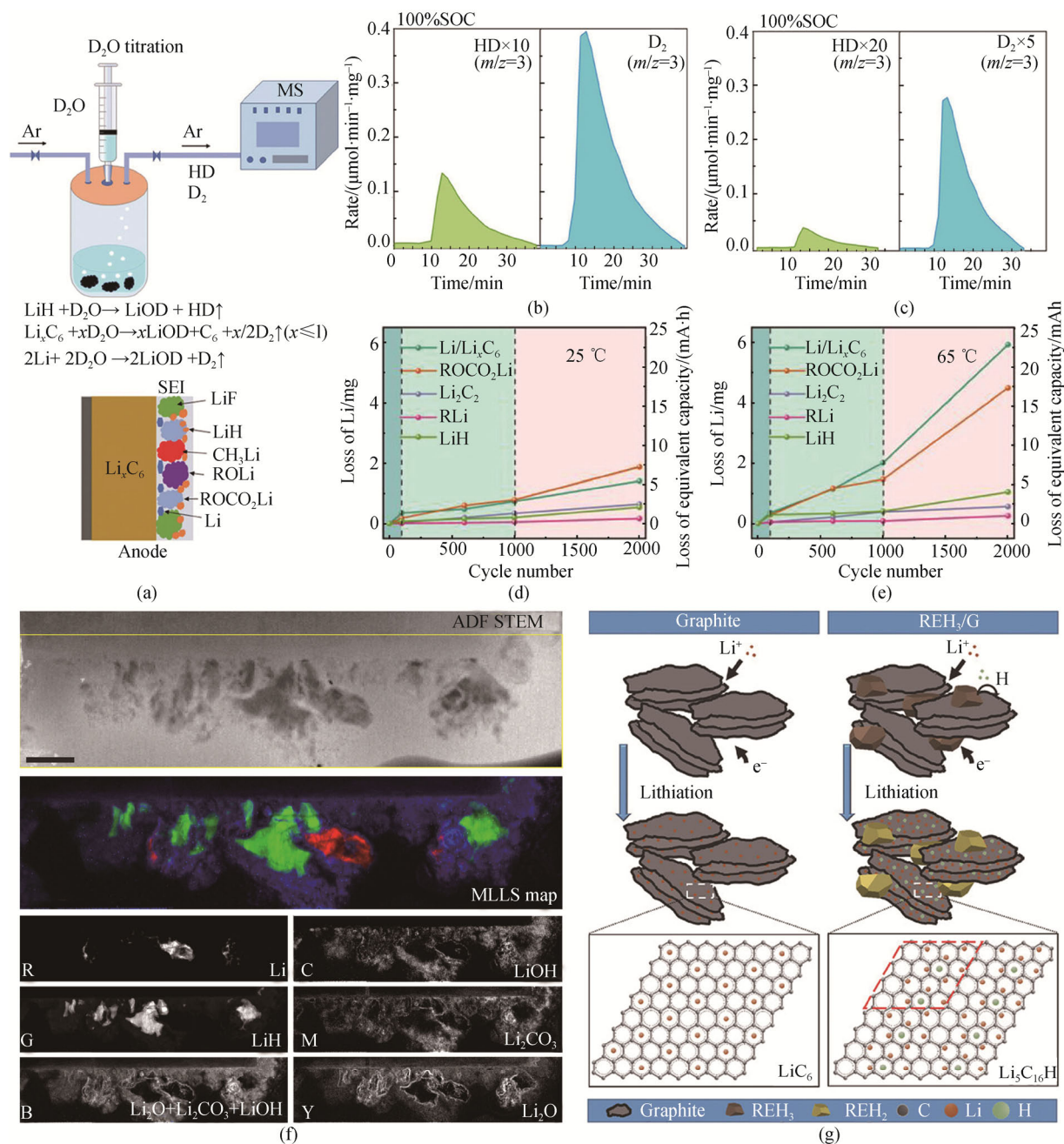


图 3 原位滴定质谱技术原理及示意图(a); 完全锂化石墨(b)和完全脱锂石墨(c)的 LiH 含量图^[38]; 25 °C(d)和 65 °C(e)条件下电池老化过程中非活性锂的含量变化^[39]; 环形暗场 STEM 技术观测石墨负极表面 Li 和 LiH 的分布(f)^[44]; 石墨和 $\text{REH}_3/\text{石墨}$ 复合材料的锂化过程示意图(g)^[46]

Fig. 3 Principle and schematic diagram of *in-situ* titration mass spectrometry(a); LiH content of fully-lithiated graphite(b), and fully-delithiated graphite(c)^[38]; Variation in the content of inactive Li during battery aging at 25 °C(d), and 65 °C(e)^[39]; Observation of the distribution of Li and LiH on the surface of graphite anodes using annular dark-field STEM(f)^[44]; Schematic diagram of the lithiation process of graphite and $\text{REH}_3/\text{graphite}$ composite materials(g)^[46]

$\text{LiOH} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{LiH}$, LiOH 的生成与电池电解液和极片中的水分密切相关, 在该研究中采用高分辨率多核/多维固态核磁共振技术(ssNMR)检测 LiH ^[48]。在一项理论计算中(2021 年)发现设计碳酸乙烯酯(EC)溶剂和水的电化学反应会生成 H^- ($\text{EC} + \text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LEMC} + \text{H}^-$, LEMC 为单碳酸乙烯锂, H^- 与 Li^+ 结合生成 LiH)。最后, 要思考探讨的一个问题是 LiH 如何影响石墨负极 SEI 膜的演变和电解液的消耗? 随着对石墨负极界面化学认识的深入, 发现石墨负极 SEI 组分不是一成不变, 而是在每次重复的充放电循环中, 一些 SEI 膜组分(尤其是无机组分)都会经历可逆的动态形成和分解过程, 正如涉及 LiH 生成/分解的电化学反应。有报道

指出, LiOH 会促进 EC 的分解^[36, 49], 而 LiH 和 Li_2O 的反应会促进 LiOH 的生成, 即 LiH 会促进碳酸酯电解液的持续分解。另外, 电解液组分配方、界面改性和石墨类型对于石墨负极 LiH 生成/分解过程的影响机制也亟待探究。

石墨负极理论比容量较低, 需要发展新一代高比容量负极材料。而涉及到 LiH 的可逆反应是导致 RuO_2 比容量超出理论值的重要原因(见图 4a)^[48]。早在 2008 年, Aymard 等开发了一种金属氢化物负极材料 MgH_2 , 其平均电压为 0.5 V, 可逆比容量为 1480 (mA·h)/g, 其转化反应机制为 $\text{MgH}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg} + 2\text{LiH}$, 因为 LiH 含量高的原因, X 射线衍射技术(XRD)即可确认 LiH 的存在(图 4b~图 4c)^[50]。

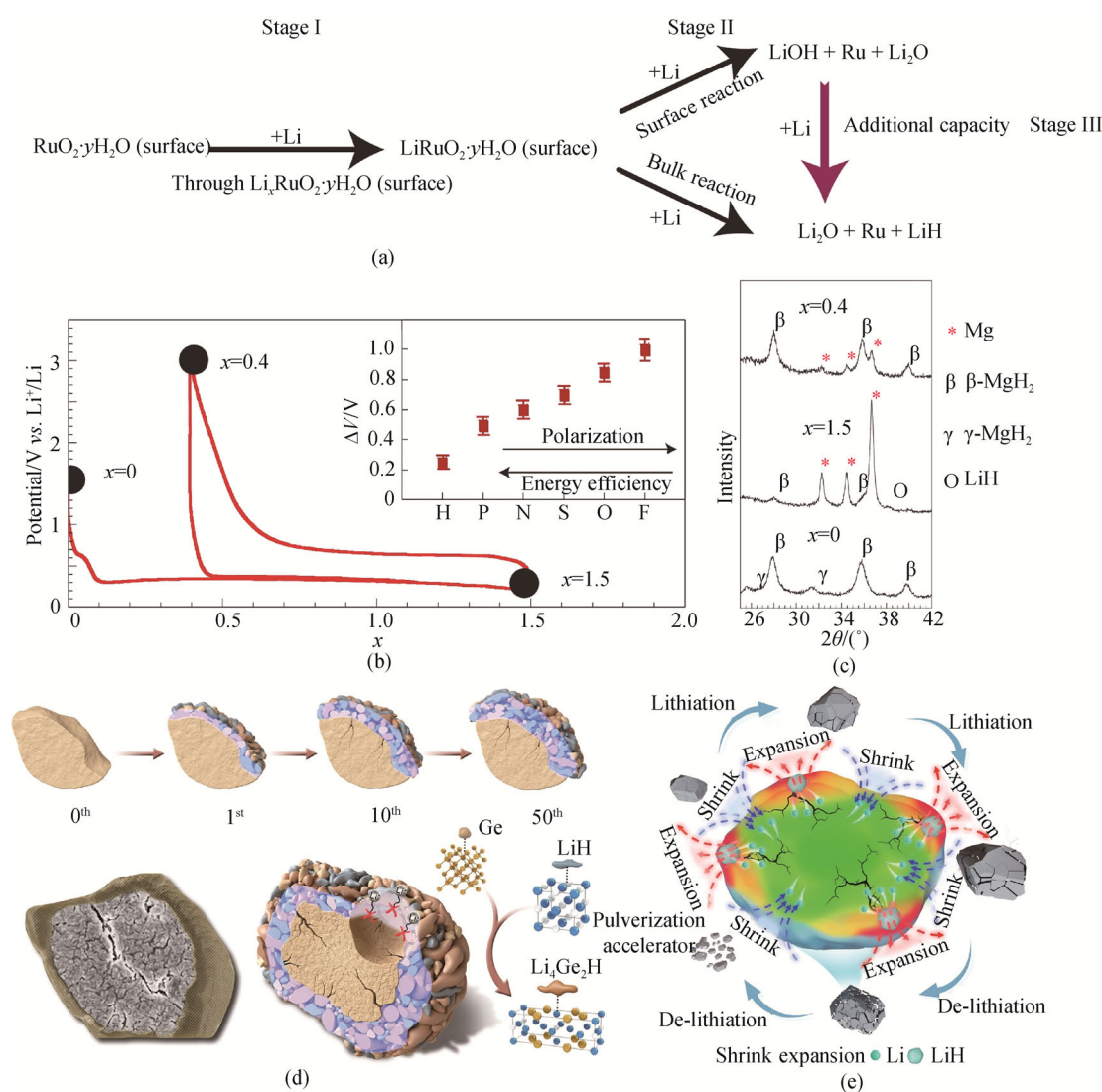


图 4 $\text{RuO}_2||\text{Li}$ 电池体系的反应路径(a)^[48]; 电化学(b)和 XRD(c)分析 $\text{Li}||\text{MgH}_2$ 中 MgH_2 的可逆转化, 其中, x 为 MgH_2 电极上 Li 的摩尔分数^[50]; Ge 负极中 LiH 的演化示意图(d)^[52]; LiH 加速微米硅负极颗粒粉化示意图(e)^[53]

Fig. 4 Reaction pathway of the $\text{RuO}_2||\text{Li}$ battery system(a)^[48]; Electrochemical(b), and XRD(c) analysis of the reversible transformation of MgH_2 in $\text{Li}||\text{MgH}_2$, where x is the molar fraction of Li on the MgH_2 electrode^[50]; Schematic diagram of the evolution of LiH in Ge anodes(d)^[52]; Schematic diagram of LiH accelerating the pulverization of micron-sized silicon anode particles(e)^[53]

金属氢化物负极的转化反应机制通式为 $\text{MH}_x + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{M} + x\text{LiH}$, 代表性氢化物负极有二元金属氢化物(如 MgH_2 、 NaH 、 TiH_3 、 AlH_3)和三元金属氢化物(如 AB_3H_5 、 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{3.7}$)^[19, 50]。基于金属氢化物负极的反应通式, 将 MH_x 与 Li 粉(M 为 Ti 和 Mg)球磨制备了 $x\text{LiH}/\text{M}$ 复合负极^[51]。不难看出, 在锂电池负极, LiH 能够参与一些电化学可逆反应(至少部分可逆)中。合金负极锗(Ge)的理论比容量高达 $1568 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$, 带隙小且电子传导性优越, 适合作为快充负极材料。然而, Ge 负极由于严重的活性锂损失而出现严重的容量损失问题。Cui 等(2023 年)发现 Ge 负极存在的 LiH 将演化生成一种能够阻隔离子/电子传输的物质——锗氢化四锂($\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{H}$, $3\text{LiH} + \text{Ge} \rightarrow \text{LiGe} + 2\text{LiH} + 0.5\text{H}_2\uparrow$; $2\text{LiH} + \text{LiGe} \rightarrow 0.5\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{H} + \text{LiH} + 0.25\text{H}_2\uparrow$), 导致绝缘的 SEI 膜不断增厚, 从而致使 Ge 负极发生容量失效问题(见图 4d)^[52]。合金负极硅(Si)的理论比容量高达 $3579 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$ (以生成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 计算), 但膨胀率高达 300%, 微米硅负极通常会发生严重的粉化破碎问题, 致使容量快速衰减。(2024 年)微米硅负极局部区域中形成的 LiH 会与硅发生反应($x\text{LiH} + \text{Si} \rightarrow \text{Li}_x\text{Si} + x/2\text{H}_2$), 局部锂化导致不均匀应力分布, 从而加速微米硅粉化失效(见图 4e)^[53]。显而易见, LiH 是劣合金负极寿命的重要因素, 但具体根据合金负极材料不同而有差异: Ge 负极失效是因为形成了绝缘性的 $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{H}$, Si 负极失效是因为 Li 诱导局部锂化不均造成的颗粒粉化, 这里没有解决且值得思考探讨的问题是在合金负极中 LiH 是如何产生的?

3 氢化锂在金属锂负极中的研究进展

基于锂沉积/剥离反应机制的锂负极比容量高达 $3860 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$, 被认为是锂电池负极的终极选择, 可用于构建能量密度超过 $500 (\text{W} \cdot \text{h})/\text{kg}$ 的金属锂电池体系^[14, 21–22, 54–56]。其实, 早在采用石墨负极的锂离子电池诞生之前的 20 世纪 70 年代, 金属锂电池的研究已经开始了, 但是受到锂枝晶生长、电解液消耗以及膨胀粉化等因素的影响, 金属锂电池的寿命和安全问题突出, 其大规模商品化应用进程受阻^[22, 57]。采用高面容量正极和薄锂的金属锂电池在充放电循环过程中, 不管是锂负极先耗尽还是电解液先耗尽, 电池容量将发生跳水, 电池寿命终结(寿命通常为 100~200 圈)(见图 5a~图 5b)^[21]。拆开寿命终结的金属锂电池会发现金属锂负极会发生严重的膨胀粉化问题(见图 5c~图 5d)^[55]。

可从 LiH 的角度思考探讨金属锂负极失效的内在机制。早在 1999 年, 通过 Fourier 变换红外光谱(FT-IR)技术, Aurbach 等初步确定在电解液中 Li 与 H_2 室温反应生成 LiH, 生成的 LiH 会与环醚溶剂二氧五环(DN)反应: $\text{DN} + \text{LiH} \rightarrow \text{ROLi}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OLi} / \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi})$, 加上 LiH 与 H_2O 的反应生成 LiOH, 说明 LiH 在电池中处于亚稳态, 会导致电解液持续分解(见图 5e)^[25]。采用石墨负极的锂离子电池在 21 世纪初期蓬勃发展, 锂负极和金属锂电池相关的研究(包括 LiH 的研究)并没有引起重视。近年来, 锂离子电池能量密度不足带来续航里程焦虑问题日益凸显, 开发能量密度超过 $500 (\text{W} \cdot \text{h})/\text{kg}$ 的金属锂电池成为行业焦点, 但是解决锂负极枝晶生长、电解液消耗以及膨胀粉化等关键问题仍然充满挑战。直到 2018 年, LiH 的研究再次得到关注, Kourkoutis 等采用冷冻扫描透射电子显微镜技术(cryo-STEM)确认 LiH 是一种锂枝晶的主要组分并确认了 LiH 的空间分布(图 5f)^[58]。该研究指出, LiH 的形成可能与电池内部的水分和有机溶剂产生的 H_2 有关系, 由于电导率较差且脆性远大于金属锂, LiH 可能会将沉积的锂与锂负极主体隔离, 从而导致“死锂”区域的形成, 进而导致金属锂电池容量的损失。此外, 发现采用少氢的全氟化电解液能够显著抑制 LiH 的形成并提升金属锂电池。尽管如此, 同样是采用 cryo-TEM 技术, 在一些金属锂负极的研究中并没有检测到 LiH 的存在(2017~2019 年)^[59–61]。然而, 这些研究中采用的是 Li/Cu 模型电池, 并非在搭配正极的实际电池中测试。早期有报道指出(2016 年), 负极产生大量 H_2 是由溶剂在正极侧的氧化产物 R-H^+ 穿梭到负极侧被还原造成的^[62]。在一项研究中(2019 年), 即便是将冷冻电子显微镜技术和 D_2O 滴定-气相色谱技术结合也没有检测到 LiH^[60]。在该项研究中 LiH 之所以没有被检测到, 可能是因为 D_2O 滴定的是没有经过锂沉积/剥离过程的铜箔, 而 LiH 的形成与锂沉积/剥离过程中析出的 H_2 有关。该研究中提供的 D_2O 滴定方法(见图 5g)能够既有效又简单经济的区分 Li 和 LiH($\text{LiH} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOD} + \text{HD}\uparrow$, $2\text{Li} + 2\text{D}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOD} + \text{D}_2\uparrow$), 在后续关于 LiH 的研究中被广泛借鉴。此外, 正极对于 LiH 形成的影响同样值得思考, R-H^+ 作为溶剂在正极侧的氧化产物, 而不同正极的工作电压和反应活性不同, 正极类型是否会影响 LiH 的形成路径或生成量尚需进一步研究。正极在循环过程中可能发生过渡

金属离子的溶出,具有一定催化活性的过渡金属离子是否会直接或间接地加速 LiH 的生成?同时,过渡金属离子迁移至负极侧会破坏 SEI,并导致 Li 的不均匀沉积^[63-64],这种变化是否会影响 LiH 的形成路径以及 LiH 的形貌尺寸,仍需进一步探索。2019 年,Armand 等提到 LiH 能够和 LiF 一起抑制

锂枝晶的生长,但是并没有给出实验支撑(见图 5h)^[65]。初期关于金属锂电池中 LiH 研究较少,进展至此,金属锂负极中 LiH 的研究陷入了巨大的争议当中:LiH 在锂负极到底存不存在?LiH 的生成路径是什么?LiH 在锂负极到底是有益组分还是有害组分?

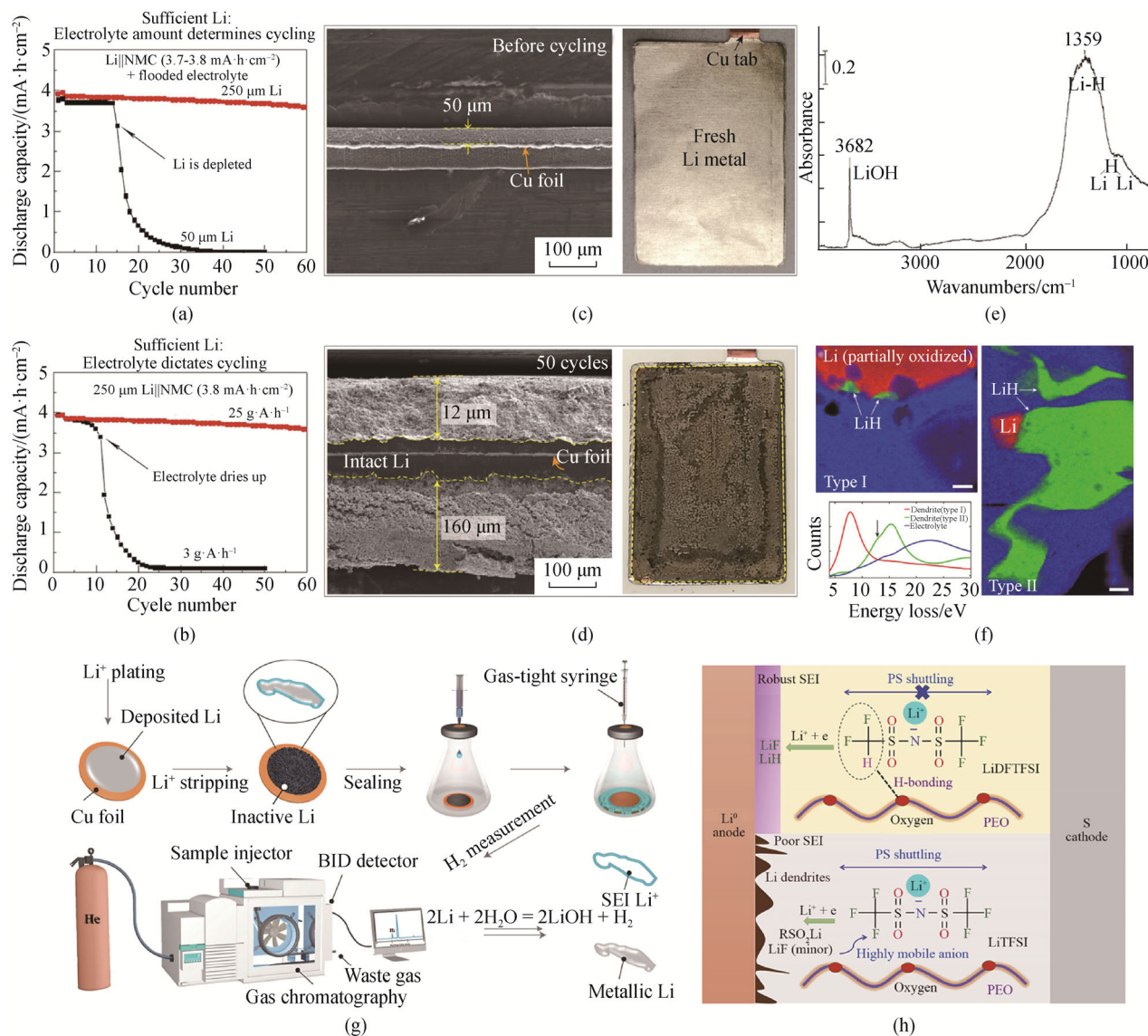


图 5 电解质充足但锂负极量不同(a)及锂负极充足但电解质质量不同(b)的 NMC||Li 软包电池的循环曲线^[21];新鲜 50 μm 锂箔(c)和循环 50 圈的锂箔(d)横截面和俯视图^[55]; LiH 的 FT-TR 光谱(e)^[25]; cryo-STEM 观察 LiH 的空间分布(f)^[58]; 气相色谱技术量化非活性锂的工作原理图(g)^[60]; LiH 和 LiF 共同抑制锂枝晶的生长(h)^[65]

Fig. 5 Cycle diagrams of NMC||Li pouch cells with sufficient electrolyte but different lithium anode amounts(a), and sufficient lithium anode but different electrolyte qualities(b)^[21]; Cross-sectional and top-view images of fresh 50 μm lithium foil(c), and lithium foil after 50 cycles(d)^[55]; FT-TR spectrum of LiH(e)^[25]; Cryo-STEM observation of the spatial distribution of LiH(f)^[58]; Schematic diagram of the working principle of gas chromatography for quantifying inactive lithium(g)^[60]; LiH and LiF jointly inhibit the growth of lithium dendrites(h)^[65]

自 2021 年以来,金属锂负极中 LiH 研究进入了相对蓬勃发展的阶段。通过精心设计的在线 D₂O 滴定质谱技术,(2021 年 1 月)发现锂负极 LiH 的积

累与实用型金属锂电池(LiCoO₂ 2.805 (mA·h)/cm², 50 μm Li)的循环寿命呈现出负相关性(图 6a~图 6b)^[45]。在金属锂电池充放电循环的早期,通过改变

电解液主盐组分可以有效抑制 LiH 在锂负极的形成, 并改善电池循环稳定性。但是, 采用不同电解液的金属锂电池都将最终失效(100 圈左右), 在线 D₂O 滴定质谱发现最终失效粉化的锂负极中 LiH 的含量高且都在 1 个相同的数量级(平均值为 0.170 5 mg LiH/mg Li)。因此, 提出在实用型金属锂电池中 LiH 积累是锂负极膨胀粉化主导因素。另外, 发现温度敏感的化学平衡($2\text{Li} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{LiH}$)主导着 LiH 的生成/分解: 在室温条件, 锂负极界面副反应产生的大量 H₂ 与沉积的 Li 反应生成 LiH, 导致锂负极膨胀、粉化和裂纹; 在高温(80 °C)条件下, LiH 会部分分解

产生 Li 和 H₂(图 6c)。基于此工作, 进行了更深入的思考探讨, 通过密度泛函理论(DFT)计算发现: 能够有效保护锂负极的界面组分(如 LiF、Li₃N、氮化硼 BN、Li₂O、石墨烯)的氢气吸附能力都远高于 Li 和 LiH(Li 与 LiH 的氢气吸附能力相近, 据报道两者都是良好的吸附储氢材料)^[22]。因此, 提出将构建氢气吸附能力远高于 Li 的人工 SEI 膜作为有效保护锂负极的重要准则(图 6d), 这是对传统亲锂理论^[66–67]、高界面能理论^[68–69]和 3 项基本准则(机械稳定、离子快速均匀传导、强界面钝化能力)^[70]的有力补充。总之, 在后续工作中, 发现能够有效抑制 LiH 和 H₂

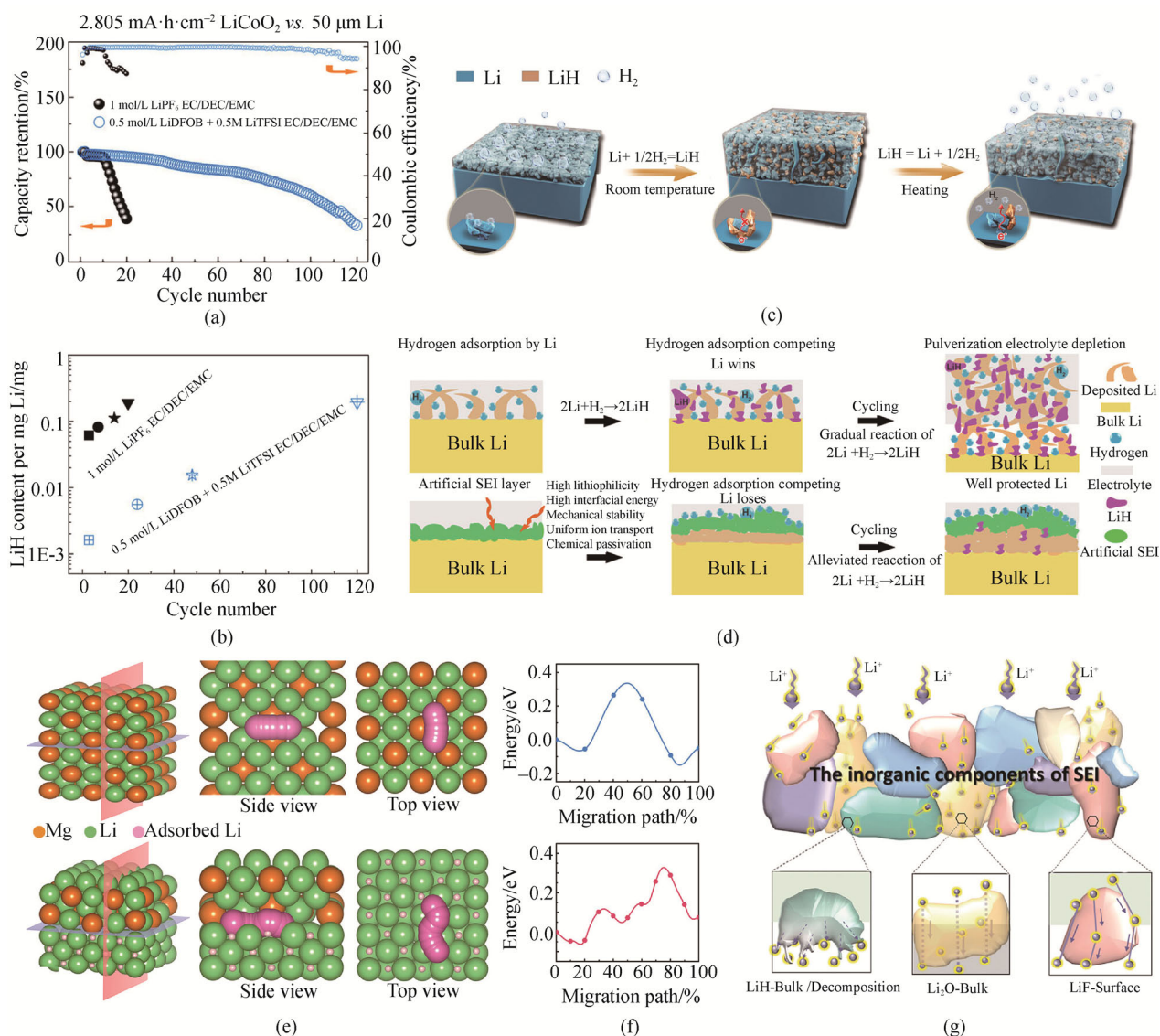


图 6 LiCoO₂/Li 电池的循环图(a)及循环过程中 LiH 的含量图(b); 温度敏感的 LiH 在锂负极上形成和分解过程的示意图(c)^[45]; 基于“H₂ 吸附竞争”模型构建人工 SEI 的原理示意图(d)^[22]; Li 在 LiMg-G 负极(e)和 LiMg-LiH@G 负极(f)的扩散路径和能量分布^[76]; SEI 中 Li⁺传导行为示意图(g)^[77]

Fig. 6 Cycle diagram of LiCoO₂/Li battery(a), and LiH content during cycling(b); Schematic diagram of the temperature-sensitive formation and decomposition process of LiH on the lithium anode(c)^[45]; Schematic diagram of the principle for constructing an artificial SEI based on the “H₂ adsorption competition” model(d)^[22]; Diffusion paths and energy distribution of Li in LiMg-G anode(e), and LiMg-LiH@G anode(f)^[76]; Schematic diagram of Li⁺ conduction behavior in SEI(g)^[77]

形成的电解液都能够有效提高金属锂电池的循环寿命^[71-72]。同样在 2021 年 1 月, 通过在线 D_2O 滴定质谱和魔角旋转固体核磁共振(^7Li NMR)技术, Bruce 等发现氟代碳酸乙烯酯(FEC)可以促进富含 LiF 界面的形成并抑制 LiH 的产生, 从而提升锂负极(Li/Cu 模型电池)的循环稳定性^[73]。在 2021 年 1 月的第 3 篇研究论文中, Hu 等基于同步加速器 X 射线衍射(XRD)技术和对分布函数(PDF)分析来识别和区分锂负极 SEI 膜中的 LiH 和 LiF(Li/Cu 模型电池)^[23]。在这项研究中, 给出了 2 个原因来解释为什么 LiH 在之前没有被关注或识别: 一方面, LiH 和 LiF 都具有面心立方相(FCC), 具有相近的晶格参数(LiH 为 $4.084 \text{ \AA}$, LiF 约为 $4.05 \text{ \AA}$)和 XRD 谱; 另一方面, LiH 对水极其敏感(LiH 暴露于水分 1 s 后分解)。另外, 由于 FCC 结构相同且晶格参数相近, 理论预测 LiF 和 LiH 之间可生成固溶体相 LiH_xF_{1-x} , 这将有利于离子的传输, 因为 Li—H 键远弱于 Li—F 键, 这解释了为什么 LiF 作为离子绝缘体却能够有利于离子的传输。随后, Yang 等(2021~2022 年)采用 D_2O 滴定和固态 NMR 技术,

确认“无负极”金属锂电池($LiFePO_4/Cu$ 和 $LiCoO_2/Cu$)负极铜箔上的 LiH 随着循环而积累并极有可能是电池容量衰减的重要原因^[74-75]。Yu 等(2022 年)发现 LiH 的正效应即 LiH 能够通过构建内建电场促进锂离子从 LiH 表面传输到 LiMg/石墨烯复合合金负极表面, 锂扩散系数在 LiH 的帮助下提升了 10 倍, 进而锂沉积/剥离效率得到大幅提升(图 6e~图 6f)^[76]。最近, 研究(2024 年)发现 Li_2O 和 LiH 具有体相 Li^+ 传导行为, 而 LiF 的 Li^+ 传导行为则以表面为主(见图 6g)^[77]。但是, LiH 是金属锂负极 SEI 中的不稳定组分, 虽然具有优异的离子导电性, 但会通过自我分解生成金属锂, 从而导致 SEI 结构不稳定。因此, 建议理想的 SEI 应具有较高的 LiF 和 Li_2O 含量, 并尽可能降低 LiH 含量。

关于 LiH 在锂负极的具体形成机制在最近几年的争论也在加剧。Hu 等(2022 年)采用同位素标记方法、同步加速器 X 射线衍射(XRD)和对分布函数(PDF)研究发现, LiH 的来源包括电解液溶剂, 微量 H_2O 和锂负极上的杂质 LiOH(主要涉及的反应是 $LiOH + 2Li \rightarrow Li_2O + LiH$)(见图 7a)^[78]。而在另一项

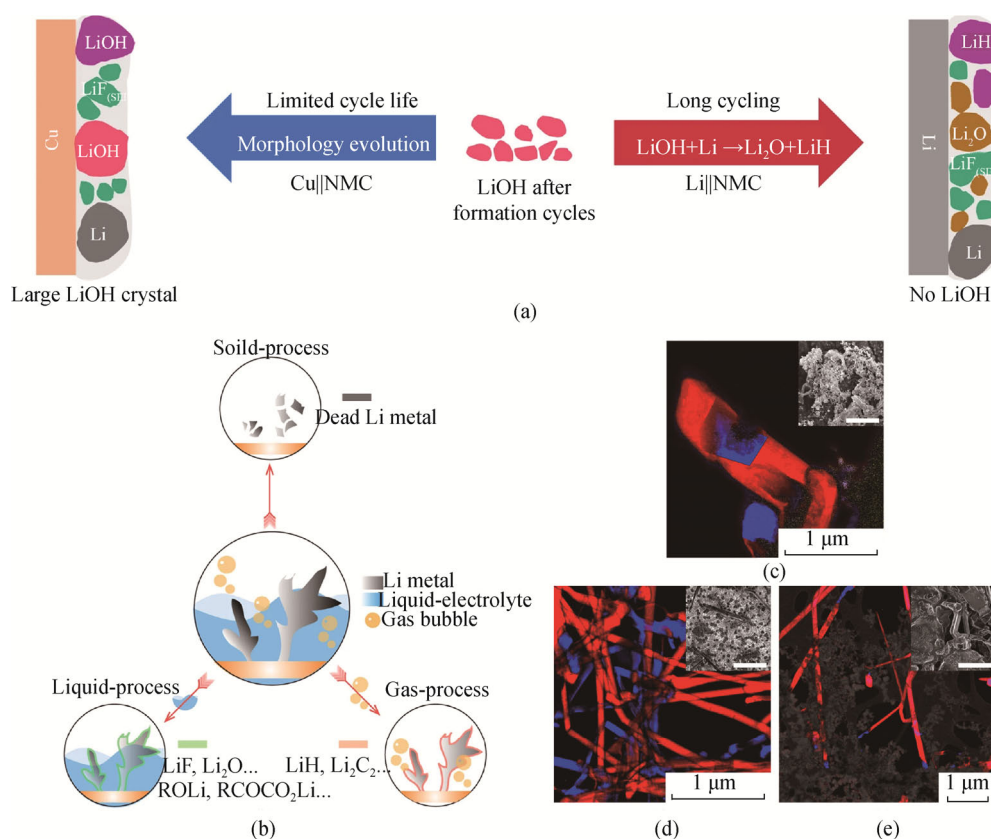


图 7 LiOH 在 NMC||Cu 和 NMC||Li 电池上的演化(a)^[78]; 非活性锂的形成示意图(b)^[79]; Cryo-STEM EELS 观察锂金属负极(c), 石墨碳负极(d)和硅负极(e)上的 Li(红色)和 LiH(蓝色)^[27]

Fig. 7 Evolution of LiOH in NMC||Cu and NMC||Li batteries(a)^[78]; Schematic diagram of the formation of inactive lithium(b)^[79]; Cryo-STEM EELS observation of Li (red), and LiH (blue) on Li metal anode(c), graphite carbon anode(d), and silicon anode(e)^[27]

研究中, Yang 等(2023 年)使用质谱滴定(MST)技术结合 ^{13}C 和 ^2H 同位素示踪法, 证明了电解液还原产物乙烯气体和锂金属可以反应生成 LiH 和 $\text{Li}_2\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_4 + 6\text{Li} \rightarrow 4\text{LiH} + \text{Li}_2\text{C}_2)$ (见图 7b)^[79]。最近, Cui 等(2023 年)采用 Cryo-STEM 技术再次证实了电池循环过程中产生的氢气与沉积的 Li 反应生成 LiH($2\text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{LiH}$), 导电性较差的 LiH 会将活性 Li 与集流体的电子传输通道隔断, 从而导致金属锂电池容量衰减(见图 7c~图 7e)^[27]。同时, 发现 LiH 同样具有自己独特的 SEI 层, 在化学和结构上与 Li 金属上的 SEI 不同。另外, 证实 LiH 存在于快充后产生锂枝晶的负极中。而之前的文献[38]报道指出, 正常充放电过程中(不产生锂枝晶)石墨负极也会产生 LiH。从这些 LiH 形成机制中, 看出通过溶剂改进抑制还原性气体的产生(H_2 、 C_2H_4)和控制水分污染对于抑制 LiH 的产生和提升金属锂负极的循环稳定性至关重要。

4 氢化物在非锂电池负极中的研究进展

受到锂电池负极 LiH 相关研究的启发, 在非锂电池负极中氢化物研究也开始受到关注。采用非原位固态核磁技术, Yang 等(2020 年)发现在金属钠负极 SEI 膜中存在 NaH, 电解液优化抑制钠枝晶生长并提升钠沉积剥离效率时, NaH 在金属钠负极 SEI 膜中的含量增加, 作者认为电子传导性差的 NaH 能够与 NaF 一起形成有效钝化金属钠负极的 SEI 膜, 抑制电解液分解, 并认为 NaH 是由钠金属与副产物氢气反应生成^[80]。Cui 等(2023 年)通过飞行时间二次离子质谱仪(ToF-SIMS)和在线 D_2O 滴定质谱技术研究了金属钠负极在传统碳酸酯类和醚类电解液中 NaH 的空间分布和演化规律的差异性, 揭示了醚类电解液中钠负极性能优于酯类电解液的原因^[81]。研究表明, 金属钠负极在碳酸酯电解液中产生大量的 NaH, 影响钠沉积剥离循环效率, 是一种重要的容量损失机制。此外, 通过在线差分电化学质谱仪(DEMS)揭示了 NaH 的形成与电池循环过程中产生的氢气存在强相关性, 产生的氢气和已沉积的金属钠自发反应形成 NaH。Qiao 等采用 D_2O 滴定质谱的方法发现 NaH 会增加硬碳负极不可逆容量^[82]。NaH 在硬碳负极会随着硬碳嵌钠增加随着硬碳脱钠而减少, 这表明 NaH 在硬碳负极具有电化学可逆性。另外, 在钾电池负极中也检测到了 KH 的可逆生成和分解。最近, 通过 D_2O 滴定($\text{MgH}_2 + 2\text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OD})_2 + 2\text{HD}\uparrow$, $\text{Mg} + 2\text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OD})_2 + \text{D}_2\uparrow$)

和冷冻电子显微镜技术, 发现在镁负极构建富含 MgH_2 的界面($\text{Mg} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$; $\text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MgH}_2$)有利于降低 Mg 原子在 MgH_2/Mg 界面传输势垒, 提升金属镁的沉积/剥离效率^[83]。在各类电池负极中, 氢化物的形成和分解影响着负极材料的性能, 其研究至关重要。

5 讨论与展望

为了发展下一代高比能锂电池, 采用高比容量负极取代和替换传统石墨负极势在必行。然而, 这些高比容量负极材料容量劣化衰减快, 滥用热失控过程剧烈, 致使其产业化进程不及预期。最近, LiH 在锂电池负极的发现给高容量负极材料和界面失效劣化机制的研究带来了新的视角。鉴于此, 本文系统地总结了 LiH 在各类锂电池负极中的研究进展, 发现目前关于 LiH 在锂电池负极的研究充满争议。在最后, 将对锂电池高比容量负极中氢化锂研究作了一些思考和探讨, 希望 LiH 的研究能够指导高容量负极材料、界面和电解液的优化改进, 促进下一代高比能锂电池的商业化进展。

首先是关于 LiH 的基本物化性质的一些思考和探讨。众所周知, 纳米效应对于材料的物化性质影响很大。目前关于 LiH 的基本物化参数和性质大多都是在 20 世纪 90 年代之前测定的, 而且测试的都是块体微米级 LiH 颗粒(bulk-LiH)。生成于锂电池负极界面的 LiH 大多是在纳米级(nano-LiH)。因此, 在未来需要确认 bulk-LiH 与 nano-LiH 之间物化性质的差别, 尤其是电池中比较关注的物化参数, 如离子传导性、电子传导性、杨氏模量和反应活性(化学/电化学/热)等。据推测, LiH 与 LiF 容易形成固溶体相 $\text{LiH}_x\text{F}_{1-x}$, 因为 Li—H 键远弱于 Li—F 键, 这解释了为什么 LiF 作为离子绝缘体却能够有利于离子的传输。未来, 需要确认 nano-LiH 与其他典型界面组分(如 Li_2O 、 LiOH 、 Li_2CO_3)是否容易形成固溶体, 以及 nano-LiH 对于 SEI 膜离子传输的影响机制(界面传导还是体相传导)。关于 nano-LiH 电子传导性的测定将有利于辨别其是否能够作为电子绝缘体切断活性电子传输通道, 造成局部死锂单质形成。关于 nano-LiH 杨氏模量的测定有利于判断其对 SEI 膜机械稳定性的影响。测定 nano-LiH 随温度提升的稳定性变化至关重要, 这有利于判断其对电池热失控过程的贡献。同时需要测定 nano-LiH 与电解液各组分和电极各组分的反应活性, 有利于判断其在电极材料和界面劣化过程中扮演的角色。

然后是关于 LiH 在负极的可逆形成/分解机制研究。不同的负极材料的可逆嵌锂/脱锂机制和电解液消耗分解的程度不同, 所以需要针对不同的负极材料开展 LiH 的相关研究, 不能一概而论。目前, 最需要测定阐明的的问题是 LiH 中 H 的来源问题, 电解液溶剂和痕量水(极片水与电解液水)对 H⁻的贡献比例是多少? 不同类型的负极黏结剂(水系和油系)是否影响 LiH 的形成? 对于锂电池负极常使用羧甲基纤维素 CMC、丁苯橡胶 SBR 等水系黏结剂, 这些黏结剂与负极材料通常在水溶剂中分散, 残留的水分不仅可能作为 H 的来源, 还可能与锂化合物发生反应^[84]。除残余溶剂外, 黏结剂本身在充放电循环过程中是否会分解, 并对 LiH 的形成产生潜在影响? 若有影响, 不同类型的黏结剂在负极 LiH 生成过程中的作用效果是否存在差异? 电解液溶剂与水的同位素标定将在判定 H⁻的来源问题上提供有利帮助。尽管 LiH 的本征形成机制尚存在较大争议, 电解液中含氢溶剂的使用及分解被普遍认为是 LiH 形成的主要来源。此外, 电解液中的化学串扰对 LiH 的形成以及电池循环寿命等性能具有显著的负面影响。从液态电解质到无机电解质是锂电池发展的最终目标, 其中硫化物固态电解质(Li₆PS₅Cl^[85-86]、Li₇P₃S_{7.5}O_{3.5}^[87])、氯化物固态电解质(Li₂ZrCl₆^[88]、Li₃VCl₆^[89])等无机固态电解质的开发与应用标志着全固态电池领域的重要突破。当采用无机固态电解质时, 负极是否有 LiH 生成分解的情况? 尽管无机固态电解质理论上不涉及溶剂的使用, 一些材料在高温或制备过程中可能会吸湿, 从而含有微量水分^[90]。在实际实验中, 固态电池的组装通常依赖于固态模具, 而在固态模具的清洗过程中, 不可避免地使用水或其他溶剂。如果未能完全去除这些试剂, 它们会作为氢源, 可能导致电池中 LiH 的生成。此外, 硫化物固态电解质膜的制备多采用湿法工艺, 这一过程中常使用非极性或低极性溶剂及黏结剂, 尽管高温蒸发处理有助于去除溶剂, 但仍能残留微量溶剂^[91-92], 这些残余的水分和溶剂不仅会影响电池的离子导电性, 也能在高电压条件下通过还原反应释放氢气, 促进 LiH 的生成。因此, 电池制备过程中难以避免的水分和溶剂污染, 同时成为氢源, 并在全固态电池负极产生 LiH。解决 H⁻来源问题后, 需要澄清的问题是 LiH 的具体形成路径是什么? 目前报道的 LiH 的各种形成路径的反应动力学如何, 如 Li 与气体反应(如 H₂ 和乙烯)和 Li 与 LiOH 的反应贡献比例是多少? 同时应该阐明何种类型的溶剂易于

在负极产生 LiH, 何种类型的溶剂不易于在负极产生 LiH? 如何设计溶剂结构能够减少 LiH 的产生? 大多数报道指出 LiH 存在于负极表面或界面相中, 但是不应排除 H⁻存在于负极材料体相中的情况, 因为 H⁻本身也比较小, 容易进入到石墨层或晶格结构中, 而且 H⁻的形成本就会争夺活性电子。也有报道发现稀土元素氢化物(如 REH₃, RE = Y, La, Gd)可以通过促进 Li₅C₁₆H 的形成提高石墨负极的嵌锂容量^[46-47]。同样基于嵌入型反应机制的钛基氧化物, 如 Li₂TiSiO₅^[93-94]、Na₂TiSiO₅^[95], 在循环过程中是否也会伴随着 LiH 的产生? LiH 的形成和作用机制与石墨负极中的机理相一致? 形成的 LiH 能否提高钛基负极的嵌锂容量? 抑或是产生的 LiH 会进一步与钛基材料反应而影响负极的结构稳定性? 另一个关键的问题是 LiH 分解的具体路径是什么? 是不是完全按照其生成的路径可逆分解返回, 分解反应动力如何? nano-LiH 本身会发生何种电化学反应? 形成 LiH 基固溶体对于 LiH 的分解有何种影响?

再者是关于 LiH 在负极和电解液劣化过程中的角色研究。需要阐明 nano-LiH 对于周围化学环境的敏感度, 尤其是需要测定 nano-LiH 与电解液各组分和电极各组分的反应活性, 有利于判断其在电极材料和界面劣化过程中扮演的角色。特别是要确认 LiH 是否会加速溶剂的分解? 这里有 1 个基本问题是: 是 LiH 加速了负极和电解液的失效? 还是负极和电解液失效过程中产生了 LiH? 在非锂负极中, 是析锂枝晶导致了 LiH 的产生, 还是 LiH 的生成导致了析锂枝晶? 在锂负极中, LiH 是导致锂负极膨胀粉化的主导因素这一推论是否能够得到广泛地认可。关于锂电池负极中 LiH 的思考和探讨也将启发其他类型电池负极中氢化物的研究。

参考文献:

- [1] XIN S, ZHANG X, WANG L, et al. Roadmap for rechargeable batteries: Present and beyond[J]. *Sci China Chem*, 2024, 67(1): 13–42.
- [2] DONG T T, ZHANG S H, REN Z Q, et al. Electrolyte engineering toward high performance high nickel (Ni ≥ 80%) lithium-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2024, 11(7): e2305753.
- [3] WU F X, MAIER J, YU Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(5): 1569–1614.
- [4] BRESSER D, HOSOI K, HOWELL D, et al. Perspectives of automotive battery R&D in China, Germany, Japan, and the USA[J]. *J Power Sources*, 2018, 382: 176–178.
- [5] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11503–11618.

- [6] LU J, CHEN Z W, PAN F, et al. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2018, 1(1): 35–53.
- [7] WAN H L, XU J J, WANG C S. Designing electrolytes and interphases for high-energy lithium batteries[J]. *Nat Rev Chem*, 2024, 8: 30–44.
- [8] CAO B, DU M J, GUO Z R, et al. The future of carbon anodes for lithium-ion batteries: The rational regulation of graphite interphase[J]. *Carbon Future*, 2024, 1(3): 9200017.
- [9] XU G J, HUANG L, LU C L, et al. Revealing the multilevel thermal safety of lithium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 72–86.
- [10] FENG X N, OUYANG M G, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 246–267.
- [11] WANG Y, FENG X N, HUANG W S, et al. Challenges and opportunities to mitigate the catastrophic thermal runaway of high-energy batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(15): 2203841.
- [12] ESHETU G G, ZHANG H, JUDEZ X, et al. Production of high-energy Li-ion batteries comprising silicon-containing anodes and insertion-type cathodes[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 5459.
- [13] LIU Z H, YU Q, ZHAO Y L, et al. Silicon oxides: A promising family of anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(1): 285–309.
- [14] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(15): 10403–10473.
- [15] MIN X Q, XU G J, XIE B, et al. Challenges of prelithiation strategies for next generation high energy lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 47: 297–318.
- [16] WU R X, DU X F, LIU T, et al. Robust and fast-ion conducting interphase empowering SiO_x anode toward high energy lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(2): 2302899.
- [17] JIN Y, ZHU B, LU Z D, et al. Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(23): 1700715.
- [18] FANG S, BRESSER D, PASSERINI S. Transition metal oxide anodes for electrochemical energy storage in lithium- and sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(1): 1902485.
- [19] CHENG Q H, SUN D L, YU X B. Metal hydrides for lithium-ion battery application: A review[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 769: 167–185.
- [20] DONG S M, CHEN X, ZHANG X Y, et al. Nanostructured transition metal nitrides for energy storage and fuel cells[J]. *Coord Chem Rev*, 2013, 257(13/14): 1946–1956.
- [21] LIU J, BAO Z N, CUI Y, et al. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 180–186.
- [22] XU G J, DU X F, ZHANG S H, et al. Revealing the importance of suppressing formation of lithium hydride and hydrogen in Li anode protection[J]. *Interdiscip Mater*, 2023, 2(2): 337–347.
- [23] SHADIKE Z, LEE H, BORODIN O, et al. Identification of LiH and nanocrystalline LiF in the solid-electrolyte interphase of lithium metal anodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16(5): 549–554.
- [24] CAO Y P, CHEN H Y, SHUAI M B, et al. Density functional study on the mechanics, thermodynamics, and H diffusion mechanism of LiH[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 54: 740–750.
- [25] AURBACH D, WEISSMAN I. On the possibility of LiH formation on Li surfaces in wet electrolyte solutions[J]. *Electrochem Commun*, 1999, 1(8): 324–331.
- [26] ZOU R, LI J L, CUI J R, et al. Catalyst-free synthesis of lithium hydride at room temperature[J]. *Chem Commun*, 2023, 59(18): 2660–2663.
- [27] VILÁ R A, BOYLE D T, DAI A L, et al. LiH formation and its impact on Li batteries revealed by cryogenic electron microscopy[J]. *Sci Adv*, 2023, 9(12): eadf3609.
- [28] GUAN Y Q, WEN H, CUI K X, et al. Light-driven ammonia synthesis under mild conditions using lithium hydride[J]. *Nat Chem*, 2024, 16(3): 373–379.
- [29] BANGER S, NAYAK V, VERMA U P. Hydrogen storage in lithium hydride: A theoretical approach[J]. *J Phys Chem Solids*, 2018, 115: 6–17.
- [30] SALDAN I, SCHULZE M, PISTIDDA C, et al. Hydrogen sorption in the LiH–LiF–MgB₂ system[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(33): 17360–17366.
- [31] LIU W, LIU P C, MITLIN D. Review of emerging concepts in SEI analysis and artificial SEI membranes for lithium, sodium, and potassium metal battery anodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(43): 2002297.
- [32] XU K. *Electrolytes, interfaces and interphases fundamentals and applications in batteries*[M]. Oxford, United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 2013.
- [33] GAUTHIER M, CARNEY T J, GRIMAUD A, et al. Electrode-electrolyte interface in Li-ion batteries: Current understanding and new insights[J]. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6(22): 4653–4672.
- [34] YU X W, MANTHIRAM A. Electrode-electrolyte interfaces in lithium-based batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(3): 527–543.
- [35] TRIPATHI A M, SU W N, HWANG B J. *In situ* analytical techniques for battery interface analysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(3): 736–851.
- [36] WANG L N, MENAKATH A, HAN F D, et al. Identifying the components of the solid-electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *Nat Chem*, 2019, 11(9): 789–796.
- [37] LIU T C, LIN L P, BI X X, et al. *In situ* quantification of interphasial chemistry in Li-ion battery[J]. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14(1): 50–56.
- [38] HUANG L, XU G J, DU X F, et al. Uncovering LiH triggered thermal runaway mechanism of a high-energy LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂/graphite pouch cell[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(14): 2100676.
- [39] PENG Y F, ZHONG C, DING M F, et al. Quantitative analysis of active lithium loss and degradation mechanism in temperature accelerated aging process of lithium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(42): 2404495.
- [40] MCSHANE E J, COLCLASURE A M, BROWN D E, et al. Quantification of inactive lithium and solid-electrolyte interphase species on graphite electrodes after fast charging[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(6): 2045–2051.
- [41] MCSHANE E J, BERGSTROM H K, WEDDLE P J, et al. Quantifying graphite solid-electrolyte interphase chemistry and its impact on fast charging[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(8): 2734–2744.
- [42] HOBOLD G M, GALLANT B M. Quantifying capacity loss mechanisms of Li metal anodes beyond inactive Li⁰[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(10): 3458–3466.
- [43] ZHANG H T, CHEN J K, HONG Y H, et al. Titration mass spectroscopy (TMS): A quantitative analytical technology for rechargeable batteries[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(24): 9972–9981.
- [44] LODICO J J, MECKLENBURG M, CHAN H L, et al. operando spectral imaging of the lithium ion battery's solid-electrolyte interphase[J]. *Sci Adv*, 2023, 9(28): eadg5135.

- [45] XU G J, LI J D, WANG C, et al. The formation/decomposition equilibrium of LiH and its contribution on anode failure in practical lithium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(14): 7770–7776.
- [46] ZHENG X Y, YANG C K, CHANG X H, et al. Synergism of rare earth trihydrides and graphite in lithium storage: Evidence of hydrogen-enhanced lithiation[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(3): 1704353.
- [47] ZHENG X Y, LI G L, GUO Y R, et al. Yttrium trihydride enhanced lithium storage in carbon materials[J]. *Carbon*, 2020, 164: 317–323.
- [48] HU Y Y, LIU Z G, NAM K W, et al. Origin of additional capacities in metal oxide lithium-ion battery electrodes[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(12): 1130–1136.
- [49] XIE X W, CLARK SPOTTE-SMITH E W, WEN M J, et al. Data-driven prediction of formation mechanisms of lithium ethylene monocarbonate with an automated reaction network[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(33): 13245–13258.
- [50] OUMELLAL Y, ROUGIER A, NAZRI G A, et al. Metal hydrides for lithium-ion batteries[J]. *Nat Mater*, 2008, 7(11): 916–921.
- [51] OUMELLAL Y, ROUGIER A, TARASCON J M, et al. 2LiH+M (M=Mg, Ti): New concept of negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2009, 192(2): 698–702.
- [52] CHEN G D, SUN J R, LI J D, et al. Revealing capacity degradation of Ge anodes in lithium-ion batteries triggered by interfacial LiH[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(31): e202306141.
- [53] SUN J R, CHEN G D, WANG B, et al. Lithium hydride in the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries as a pulverization accelerator of silicon[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(34): e202406198.
- [54] LIN D C, LIU Y Y, CUI Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12(3): 194–206.
- [55] NIU C J, LEE H, CHEN S R, et al. High-energy lithium metal pouch cells with limited anode swelling and long stable cycles[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(7): 551–559.
- [56] LIU D H, BAI Z Y, LI M, et al. Developing high safety Li-metal anodes for future high-energy Li-metal batteries: Strategies and perspectives[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(15): 5407–5445.
- [57] WINTER M, BARNETT B, XU K. Before Li ion batteries[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(23): 11433–11456.
- [58] ZACHMAN M J, TU Z Y, CHOUDHURY S, et al. Cryo-STEM mapping of solid-liquid interfaces and dendrites in lithium-metal batteries[J]. *Nature*, 2018, 560(7718): 345–349.
- [59] WANG X F, ZHANG M H, ALVARADO J, et al. New insights on the structure of electrochemically deposited lithium metal and its solid electrolyte interphases *via* cryogenic TEM[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(12): 7606–7612.
- [60] FANG C C, LI J X, ZHANG M H, et al. Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries[J]. *Nature*, 2019, 572(7770): 511–515.
- [61] LI Y Z, LI Y B, PEI A, et al. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo-electron microscopy[J]. *Science*, 2017, 358(6362): 506–510.
- [62] METZGER M, STREHLE B, SOLCHENBACH S, et al. Origin of H₂ Evolution in LIBs: H₂O reduction vs. electrolyte oxidation[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(5): A798–A809.
- [63] XU H Y, LI Z P, LIU T C, et al. Impacts of dissolved Ni²⁺ on the solid electrolyte interphase on a graphite anode[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(30): e202202894.
- [64] SIM R, SU L S, DOLOCAN A, et al. Delineating the impact of transition-metal crossover on solid-electrolyte interphase formation with ion mass spectrometry[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(14): e2311573.
- [65] ZHANG H, OTEO U, JUDEZ X, et al. Designer anion enabling solid-state lithium-sulfur batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(7): 1689–1702.
- [66] CHEN X, CHEN X R, HOU T Z, et al. Lithiophilicity chemistry of heteroatom-doped carbon to guide uniform lithium nucleation in lithium metal anodes[J]. *Sci Adv*, 2019, 5(2): eaau7728.
- [67] ZHANG R, CHEN X R, CHEN X, et al. Lithiophilic sites in doped graphene guide uniform lithium nucleation for dendrite-free lithium metal anodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(27): 7764–7768.
- [68] FAN X L, JI X, HAN F D, et al. Fluorinated solid electrolyte interphase enables highly reversible solid-state Li metal battery[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(12): eaau9245.
- [69] LIU S F, JI X, YUE J, et al. High interfacial-energy interphase promoting safe lithium metal batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(5): 2438–2447.
- [70] YU Z A, CUI Y, BAO Z N. Design principles of artificial solid electrolyte interphases for lithium-metal anodes[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2020, 1(7): 100119.
- [71] ZHANG S H, ZHUANG X C, DU X F, et al. A novel potassium salt regulated solvation chemistry enabling excellent Li-anode protection in carbonate electrolytes[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(25): e2301312.
- [72] ZHANG S H, SUN F, DU X F, et al. *In situ*-polymerized lithium salt as a polymer electrolyte for high-safety lithium metal batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(6): 2591–2602.
- [73] GONG C, PU S D, GAO X W, et al. Revealing the role of fluoride-rich battery electrode interphases by operando transmission electron microscopy[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(10): 2003118.
- [74] XIANG Y X, TAO M M, ZHONG G M, et al. Quantitatively analyzing the failure processes of rechargeable Li metal batteries[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(46): eabj3423.
- [75] TAO M M, XIANG Y X, ZHAO D H, et al. Quantifying the evolution of inactive Li/lithium hydride and their correlations in rechargeable anode-free Li batteries[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(16): 6775–6781.
- [76] ZHANG H Y, JU S L, XIA G L, et al. Identifying the positive role of lithium hydride in stabilizing Li metal anodes[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(3): eabl8245.
- [77] SUN J R, YAN J T, LI F, et al. Deciphering the lithium-ion conduction mechanism of LiH in solid-electrolyte interphase[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(33): e2405384.
- [78] TAN S, KIM J M, CORRAO A, et al. Unravelling the convoluted and dynamic interphasial mechanisms on Li metal anodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18(3): 243–249.
- [79] XIANG Y X, TAO M M, CHEN X X, et al. Gas induced formation of inactive Li in rechargeable lithium metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 177.
- [80] XIANG Y X, ZHENG G R, LIANG Z T, et al. Visualizing the growth process of sodium microstructures in sodium batteries by *in situ* ²³Na MRI and NMR spectroscopy[J]. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15(10): 883–890.
- [81] QIN B S, MA Y L, LI C C, et al. Sodium hydride inspired the clarification of the ether-carbonate solvent disparity in sodium metal anodes[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 61: 102891.
- [82] XUE J Y, ZHANG H T, CHEN J K, et al. Unlocking the Na-storage behavior in hard carbon anode by mass spectrometry[J]. *Nano Lett*, 2024, 24(32): 9839–9845.
- [83] WANG M, SUN W H, ZHANG K, et al. Synergy between the coordination and trace ionization of co-solvents enables reversible magnesium electroplating/stripping behavior[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(2): 630–641.

- [84] ZHANG L, WU X K, QIAN W W, et al. Exploring more functions in binders for lithium batteries[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2023, 6(1): 36.
- [85] HU L, REN Y L, WANG C W, et al. Fusion bonding technique for solvent-free fabrication of all-solid-state battery with ultrathin sulfide electrolyte[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(29): e2401909.
- [86] WANG Y T, JU J W, DONG S M, et al. Facile design of sulfide-based all solid-state lithium metal battery: *in situ* polymerization within self-supported porous argyrodite skeleton[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(28): 2101523.
- [87] LI H, LIN Q S, WANG J Z, et al. A cost-effective sulfide solid electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{7.5}\text{O}_{3.5}$ with low density and excellent anode compatibility[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(37): e202407892.
- [88] ZHANG Y N, SONG Z Y, WANG L K, et al. A Li-rich fluorinated lithium zirconium chloride solid electrolyte for 4.8 V-class all-solid-state batteries[J]. *Small*, 2024: 2407418.
- [89] SONG Z Y, DAI Y M, WANG T R, et al. An active halide catholyte boosts the extra capacity for all-solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(33): e2405277.
- [90] JUNG J Y, HAN S A, KIM H S, et al. Dry-electrode all-solid-state batteries fortified with a moisture absorbent[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(16): 15931–15941.
- [91] CAO D X, LI Q, SUN X, et al. Amphiphathic binder integrating ultrathin and highly ion-conductive sulfide membrane for cell-level high-energy-density all-solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(52): e2105505.
- [92] ZHANG N N, ZHAO X L, LIU G Z, et al. Solid electrolyte membranes for all-solid-state rechargeable batteries[J]. *eTransportation*, 2024, 20: 100319.
- [93] LIU J Y, PANG W K, ZHOU T, et al. $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$: A low potential and large capacity Ti-based anode material for Li-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(6): 1456–1464.
- [94] HE D, WANG B Y, WU T H, et al. TiO_2 nanocrystal-framed $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ platelets for low-voltage lithium battery anode[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(45): 2001909.
- [95] ZHAO S, HE D, WU T H, et al. Ultrastable orthorhombic $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ anode for lithium-ion battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(6): 2102709.

A Study on Lithium Hydride in Anode of Lithium Batteries

YANG Lixuan^{1,2}, ZHUANG Xiangchun^{1,2}, LI Jiedong¹, XIE Bin¹, ZHANG Shenghang¹, DU Li¹, WU Rongxian¹, DENG Wenting¹, CHU Ying¹, SUN Jinran¹, LI Chuanchuan¹, NI Ling¹, DONG Shanmu^{1,2,3}, XU Gaojie^{1,3}, CUI Guanglei^{1,2,3}

(1. Qingdao New Energy Shandong Laboratory, Qingdao Industrial Energy Storage Research Institute, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, Shandong, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Shandong Energy Institute, Qingdao 266101, Shandong, China)

Extended Abstract

Lithium batteries are widely and profoundly applied in different fields (*i.e.*, portable electronic devices and electric vehicles) due to their high energy density and environmental friendliness. However, high-capacity electrode materials become a key to the development of the next generation of high-energy lithium batteries with the increasing demand for extended driving ranges in new energy electric vehicles. The chemical environment in these next-generation high-energy lithium batteries is complex, with intensified electrode/electrolyte interfacial reactions. Among these challenges, some issues such as the volume expansion of high-capacity anode materials and severe side reactions at the interface have a significant negative impact on the cycle life and safety of the battery. Recent studies reveal the presence of significant amounts of lithium hydride (LiH) in the anode of lithium batteries after cycling. However, there is a considerable debate regarding the existence of LiH and its underlying mechanisms. The formation and evolution of LiH, as well as its role in inducing anode failure, remain major research gaps. This review summarizes the fundamental physicochemical properties of LiH based on the existing literature and systematically represents the research work on lithium hydride in non-lithium metal anodes, lithium metal anodes, and non-lithium battery anodes. Furthermore, this review discusses the mechanisms by which LiH induces anode failure and protection, to provide a targeted guidance for the optimization and improvement of high-capacity anode materials, interfaces, and electrolytes, thus facilitating the commercialization of the next generation of high-energy lithium batteries.

This review firstly introduced the fundamental physicochemical properties of LiH. As a hydride of metallic lithium, LiH is the lightest ionic compound in nature and exhibits strong alkalinity. Furthermore, this review summarizes the conventional synthesis methods for LiH and the conventional chemical reactions in which it can participate. These related chemical reactions can provide valuable insights and considerations for research on LiH in battery anodes.

From the ongoing advancement in the understanding of the interfacial chemistry of battery anodes and advanced characterization techniques, the presence of LiH is confirmed in both non-lithium metal anodes (*i.e.*, graphite, germanium, and silicon) and lithium metal anodes, which serves as a new component of the anode solid electrolyte interphase (SEI) film. However, the existing research mainly focuses on confirming the existence of LiH, while the distribution of LiH in the anode surface/interface or bulk phase, its formation and evolution mechanisms, and its effects on different anode materials remain unclear. In addition to the presence of LiH in lithium battery anodes, related hydrides (such as sodium hydride (NaH), magnesium hydride (MgH_2), *etc.*) are also identified in non-lithium battery anodes. The formation and decomposition of these hydrides can have significant effects on the performance of the

anode materials and even the overall battery performance.

Summary and prospects High-capacity anode materials are a preferred option for the development of the next generation of high-energy lithium batteries. However, some issues such as the volume expansion of high-capacity anode materials and severe side reactions at the interface significantly hinder their further development. The discovery of LiH on the anode provides a perspective for investigating the problems related to anode materials and interfacial failure. However, there remains considerable controversy due to the limited scope of the existing research. Firstly, most studies on the physicochemical properties of LiH focus on bulk particles (bulk-LiH), whereas what is generated at the battery anode interface is predominantly in the form of nanoparticles (nano-LiH). It is thus crucial to fully understand the nanoparticle effects of nano-LiH. Also, there is a need for in-depth studies on the formation and decomposition mechanisms of LiH on different anode materials, as well as the various effects and mechanisms by which LiH interacts with these materials. It is important to investigate the reactivity of the nano-sized lithium hydride formed at the anode with various components of the battery, as well as its correlation with battery failure phenomena. A clarification is needed to determine whether LiH accelerates battery failure or failure issues trigger the formation of LiH. Research on these issues can deepen the understanding of LiH and provide valuable insights for the study of hydrides in other battery anodes. Furthermore, the research will offer some targeted strategies for optimizing and improving high-capacity anode materials, interfaces, and electrolytes.

Keywords lithium-ion batteries; lithium-metal batteries; anode failure; lithium hydride; electrode interface