

锂金属电池负极铜集流体的功能化改性策略 与作用机制

孟宇璇¹, 刘国平¹, 王泽洋², 王耀威², 张志佳^{2,3*}

1. 天津工业大学 电子与信息工程学院, 天津; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津; 3. 江苏复源芥子新材料
研究院金属材料实验室, 江苏 徐州

摘要 | 锂金属是下一代高能量密度电池的核心负极体系, 铜集流体作为锂沉积的电子传导基底与物理载体, 其界面性质直接决定锂沉积行为与电池循环寿命。商用平面铜箔本征亲锂性差、界面稳定性不足, 易诱发锂枝晶生长与界面副反应, 导致库仑效率衰减与安全隐患, 是制约锂金属电池商业化的关键瓶颈。铜集流体功能化改性因工艺兼容、成本低廉, 已成为改善锂金属负极稳定性的重要技术途径。从多尺度调控视角出发, 现有改性策略可归纳为结构设计、亲锂化改性及界面保护层构建三类。本文系统阐述各类策略的调控机制、材料体系与研究进展, 讨论不同电池构型下的改性效果评价规范与工业化转化的核心问题, 并对该领域未来发展方向进行展望, 可为高性能锂金属电池集流体的设计与应用提供参考。

关键词 | 铜集流体; 锂金属电池负极; 亲锂改性; 三维结构; 界面保护层

Copyright © 2026 by the author(s).

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



0 引言

随着便携式电子设备、电动汽车与大规模储能系统对能量密度的需求不断提升, 传统石墨基锂离子电池已接近其理论能量密度上限, 开发新型高比能负极体系成为储能领域的研究重点。金属锂具有

3860 mAh g⁻¹ 的超高理论比容量与 -3.04 V (相对于标准氢电极) 的极低氧化还原电位, 且密度仅为 0.534 g cm⁻³, 被公认为下一代高能量密度电池最具潜力的负极材料。

然而, 锂金属负极的实际应用仍面临多重挑战。由于锂金属本征化学活性高, 在液态电解液中会自发发生还原反应, 在表面形成固态电解质界面 (SEI, Solid Electrolyte Interphase) 膜; 天然形成的 SEI 组分不均、力学强度低, 在锂沉积/剥离过程伴

作者简介: 张志佳, 天津工业大学材料科学与工程学院, E-mail: zhangzhijia@tiangong.edu.cn。

文章引用: 孟宇璇, 刘国平, 王泽洋, 王耀威, 张志佳. 锂金属电池负极铜集流体的功能化改性策略与作用机制[J]. 应用科技研究, 2026, 1 (1): 45-53.

<https://doi.org/10.68070/7yn3xp17>

随的体积变化下易反复破裂与重构,持续消耗活性锂与电解液,并累积电化学惰性的死锂,导致电池库仑效率(CE, Coulombic Efficiency)持续衰减^[1-3]。同时,锂沉积过程中电极表面电流分布不均,尖端效应会诱导锂枝晶非均匀生长,枝晶刺穿隔膜将引发内部短路,带来严重的安全风险。此外,无宿主的锂沉积/剥离过程伴随显著的体积波动,长期循环易造成电极结构粉化与活性物质脱落。针对上述问题,研究者已从电解液优化、人工SEI构建、三维宿主框架开发、固态电解质替代等多个方向开展研究^[4,5]。其中,铜集流体改性无需改变电池主体工艺,与现有锂电池产线兼容性好,且成本相对较低,是改善锂金属负极稳定性的一类高效可行的技术方案。

近年来,研究者围绕铜集流体改性开展了大量工作,发展出多种技术路线。基于现有研究基础,按照调控尺度与作用机制将改性策略分为结构设计、亲锂化改性与界面保护层构建三类,系统梳理各类策略的研究进展与作用机理,结合代表性工作分析其性能特点与技术局限,并讨论不同电池构型下的性能评价标准与工业化应用的关键瓶颈,最后对该领域的未来发展方向进行展望。

1 铜集流体改性策略研究进展

根据作用机制与调控尺度的不同,现有铜集流体改性方案可划分为三大类:结构设计侧重从物理形貌维度调控电流分布与沉积空间,亲锂化改性侧重从成分维度优化锂成核的热力学行为,界面保护层侧重从界面化学维度稳定电极-电解液界面。三类策略的调控靶点不同,各有适用场景,且当前研究呈现多策略交叉融合的发展趋势。

1.1 结构设计策略

结构设计类改性通过改变铜集流体的微观形貌与空间结构,增大电极反应面积以降低局部电流密度,同时利用孔隙结构容纳锂沉积的体积变化,从物理层面调控锂的生长行为。按照结构的生成方式,可分为本征结构与外延结构设计两类。

1.1.1 本征结构设计

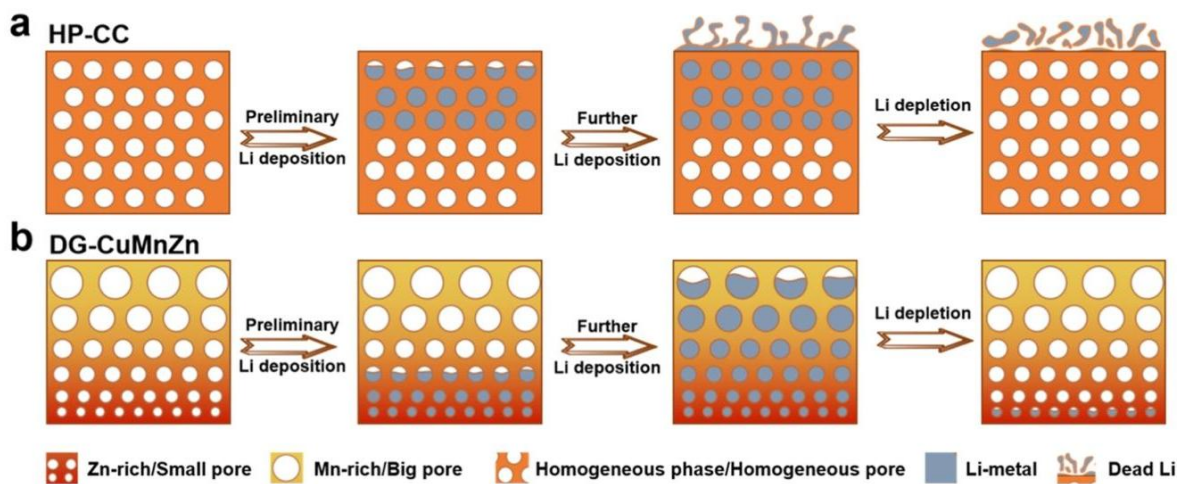
本征结构设计通过对铜箔本体进行加工改性,直接改变其结构形态,主要涵盖三维多孔结构构建与晶面工程两个方向。三维多孔结构是本征结构改性的主流方向,根据空间电荷模型,锂枝晶的生长速率与电极表面局部电流密度正相关,通过构建多孔结构提升集流体的比表面积,可有效降低真实电流密度,同时内部连通的孔隙可为锂沉积提供容纳空间,缓冲体积变化,从而抑制枝晶生长与电极粉化。目前已发展出铜纳米线网络、多孔铜网、分级

铜泡沫、去合金化多孔铜等多种结构体系。研究发现,沿集流体厚度方向的梯度孔结构对锂沉积的调控效果优于均匀孔结构。孔径渐变的结构可引导锂自集流体底部向表面逐层沉积,避免锂在表面富集形成枝晶。天津大学赵乃勤、康建立课题组开发的双梯度三维多孔CuMnZn集流体(DG-CuMnZn)通过退火-刻蚀策略同时实现了孔结构与元素分布的双梯度协同设计(图1)^[6]。该集流体沿厚度方向形成连续渐变的多孔结构,同时Zn元素呈梯度分布,集流体底部富集高亲锂性的Zn相;梯度孔道为锂离子提供了快速传输路径,底部Zn相在首次锂化后形成高离子导电性的 Li_xZn 合金,可引导锂优先在集流体底部成核并自下而上填充孔隙,有效抑制表面枝晶的生成。电化学测试结果表明,在 1 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 的条件下, $\text{Li}||\text{DG-CuMnZn}$ 半电池可稳定循环1200圈;搭配磷酸铁锂(LFP)正极的软包全电池在2C倍率下稳定循环280圈,5C倍率下循环140圈后容量保持率为92%,软包电池体积能量密度可达 964.11 Wh L^{-1} ,展现出良好的应用潜力。不过该方案的制备流程涉及多步退火与刻蚀工序,生产周期较长,大规模制备的良率与成本仍需进一步验证。在多孔集流体的构效关系量化与规模化制备方向,本课题组也开展了系列研究:系统阐明了三维多孔铜的孔径结构、表面物性与离子/电子输运效率的内在关联,基于非溶剂致相分离、脱合金、化学气相沉积等可规模化工艺,开发出系列三维多孔铜及合金集流体;通过孔径优化构筑高效导电网络,可将离子输运路径缩短40%以上,有效降低电极浓差极化^[7]。在此基础上,进一步通过表面外延生长多晶 Cu_{2-x}Se 功能膜富集活性位点、原位构筑 TiO_2 碳纳米管强化界面传质,验证了多孔结构与表面功能化协同改性的可行性,为多孔集流体的定向结构设计提供了定量参考^[8]。

晶面工程则从原子尺度对铜集流体进行改性。铜为面心立方金属,不同晶面的原子排布密度与表面能存在差异,对锂原子的吸附强度、锂成核过电位以及电解液阴离子的催化吸附能力各不相同,最终会影响锂的沉积形貌与SEI的组成稳定性。Gu等的研究表明,Cu(100)晶面的亲锂性更强,可发生锂的欠电位沉积,降低锂成核势垒,诱导后续锂以Li(110)取向致密沉积;Cu(111)晶面表面能最低,有利于形成薄而稳定的SEI膜,更适配预存锂的锂金属电池体系;Cu(220)晶面对双氟磺酰亚胺阴离子(FSI)等电解液阴离子的吸附能力最强,可催化锂盐分解形成富LiF的稳定SEI,更适配无负极电池的首周成核过程^[7]。通过退火、电镀等工艺调控铜箔的优势晶面取向,可在不改变集流体宏观结构的前提下,从热力学层面优化锂沉积行为。目前晶面

工程的相关研究多基于单晶铜箔或高择优取向铜箔开展,与商业多晶铜箔的晶面混杂状态存在显著差异;且大规模制备高择优取向铜箔的工艺成本较高,如何在低成本商用铜箔上实现可控的晶面调控,是该方向走向实际应用的核心瓶颈。

总体而言,本征结构设计通过多尺度的结构调控实现对锂沉积的物理引导:宏观三维框架通过增大比表面积降低局部电流密度、缓冲体积膨胀;微观晶面工程通过优化表面原子排布降低成核势垒、调控 SEI 组成,二者分别从传质过程与热力学层面改善锂沉积的均匀性。



(a) 均一多孔铜集流体 (均质结构); (b) 双梯度 CuMnZn 集流体 (梯度结构)

图 1 锂沉积过程示意图

Figure 1 Schematic Illustration of the Lithium Deposition Process

1.1.2 外延结构设计

外延结构设计以商业铜箔为基底,在其表面原位生长铜基或亲锂纳米结构,在保留商用铜箔本体性能优势的基础上,通过表面结构化弥补平面铜箔的缺陷,工艺兼容性更好,更易实现工业化应用。该类策略以结构调控为核心,部分体系同步引入亲锂组分实现结构与成分的协同改性,是连接结构设计与亲锂化改性的交叉方向。

铜基外延结构主要以铜的氧化物、氢氧化物为活性组分。Yang 等通过溶液自组装法在商业铜箔表面生长 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纤维,经还原后得到具有亚微米骨架的三维结构,为锂沉积提供了更多电荷中心与成核位点,使表面电场分布更均匀,锂优先在亚微米铜纤维上成核生长并逐步填充孔隙。Zhang 等在铜箔表面垂直生长 CuO 纳米片阵列,外延的 CuO 纳米结构不仅可调控离子通量分布,强化锂离子传输动力学,还可提升基底的亲锂性;首次锂化过程中 CuO 与锂反应生成的 Li_2O 可进一步优化 SEI 组成,提升界面稳定性^[10]。在铜基外延结构的基础上引入氧化锌、硅基等亲锂组分,可进一步强化对锂成核的调控效果。Chen 等通过模板法在铜箔上外延生长铜柱阵列,再通过原子层沉积技术沉积超薄 ZnO 层;铜柱阵列可增大比表面积以降低局部

电流密度, ZnO 锂化后生成的 Li_2O 与 Li_xZn 合金兼具 SEI 优化与亲锂成核功能,实现了结构与成分的协同调控。Zhang 等制备了硅基核壳纳米线外延结构,纳米线之间的空隙空间可容纳硅锂化与锂沉积的体积变化,同时硅的亲锂性可有效降低锂沉积的阻力^[11]。针对传统外延改性普遍存在的界面结合力弱、电荷传输受阻、界面阻抗偏高等问题,本课题组曾提出“结构设计-界面调控-功能强化”的一体化调控策略,依托磁控溅射技术在集流体表面原位构筑碳纳米纤维/ Cu/CuO 纳米颗粒复合结构;其中 Cu/CuO 颗粒与碳纤维基体形成强键合的 Cu-C 异质界面,可显著降低界面接触电阻,使电极电荷转移效率提升 60%以上,为外延复合结构的性能优化提供了新的技术路径^[12]。综上,外延结构设计可在商用铜箔的基础上实现表面结构化升级,兼具工艺兼容性与性能提升空间,与亲锂组分结合后可进一步强化成核调控效果,是面向工业化应用的重要改性路径。

结构设计类改性并非简单的形貌优化,其本质是通过集流体进行多尺度结构重构,从界面电场分布、离子传质、生长空间、界面能量四个维度同步调控锂沉积的热力学与动力学行为。这类改性通过三维多孔、纳米阵列等形貌重构,将平面铜箔表面的高曲率缺陷位点转化为均匀分布的低曲率反应

位点, 匀化界面电流分布, 从动力学根源延缓枝晶萌生; 同时孔隙结构可通过空间限域效应引导锂横向致密填充生长, 缓冲沉积/剥离过程的体积变化, 降低界面应力, 减少 SEI 膜的反复破裂与重构。在原子尺度上, 晶面工程利用铜不同晶面的原子排布与电子结构差异, 通过界面能匹配降低锂的异相成核能垒, 还可选择性催化电解液阴离子分解, 定向诱导形成富 LiF 的稳定 SEI 相; 而梯度孔结构可沿集流体厚度方向构建离子浓度与扩散阻力梯度, 驱动锂离子优先向孔道底部迁移成核, 推动锂自下而上逐层填充孔隙, 从传质层面避免表面锂富集与孔道堵塞问题。

1.2 亲锂化改性策略

亲锂化改性通过在铜集流体中引入亲锂物质, 改善铜与锂的界面相容性, 从热力学层面降低锂成核过电位、增加均匀成核位点, 引导锂均匀致密沉积。按照亲锂物质的作用位置, 可分为表面亲锂修饰与体相合金化改性两类。

1.2.1 表面亲锂修饰

表面亲锂修饰是在铜集流体表面引入一层亲锂物质, 是最为直接的亲锂化改性手段, 按照修饰材料的类型可分为亲锂金属、金属化合物、碳基材料与有机聚合物四类。

亲锂金属修饰是研究最为广泛的体系。Ag、Au、Zn、Sn、Bi 等金属可与锂形成固溶体或金属间化合物, 消除锂的成核势垒, 作为优先成核位点诱导

锂形成球形致密沉积。针对传统亲锂涂层与铜基底结合力弱、难以规模化制备的问题, 厦门大学毛秉伟、顾宇、张莉课题组开发了超快高温焦耳热工艺, 在商业铜箔表面精准构筑了 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 合金皮肤层^[10]。该工艺采用两步原位合金化路线: 先通过低温焦耳热蒸发 Zn, 在铜表面形成 Cu_5Zn_8 中间相以精准控制 Zn 含量; 再通过高温焦耳热实现毫秒级深度合金化, 形成厚度约 470 nm 的均匀固溶体层 (图 2)。由于合金层由铜箔原位反应生成, 与基底结合力强, 无脱落风险, 且工艺可适配卷对卷连续生产。电化学测试结果显示, 在 0.1 mA cm^{-2} 的电流密度下, 锂成核过电位从纯铜的 93.6 mV 降至 33.2 mV; 醚类电解液中, 1 mA cm^{-2} 下半电池循环 330 圈后库仑效率仍稳定在 98.5%, 碳酸酯电解液中可稳定循环 270 圈, 库仑效率维持在 96% 以上, 突破了多数改性策略仅适配醚类电解液的局限。不过该工艺依赖脉冲焦耳热设备, 连续化卷对卷生产的工艺参数与均匀性控制仍需进一步优化, 且高温处理对铜箔基底力学性能的影响有待系统评估。

金属化合物修饰可同时实现亲锂成核与 SEI 调控功能, CuO 、 Cu_3N 、 AlN 、 InN 等化合物在首次锂化过程中原位生成 Li_2O 、 Li_3N 与锂基合金, 在降低成核过电位同时提升界面稳定性^[11,12]。碳基材料修饰主要利用碳材料的缺陷与杂原子官能团吸附锂离子, 提供丰富的成核位点, 同时维持优异的电子导电性, 氧化石墨烯、氮掺杂碳球、碳纳米管等碳材料均被证实可有效调控锂沉积形貌^[13,14]。

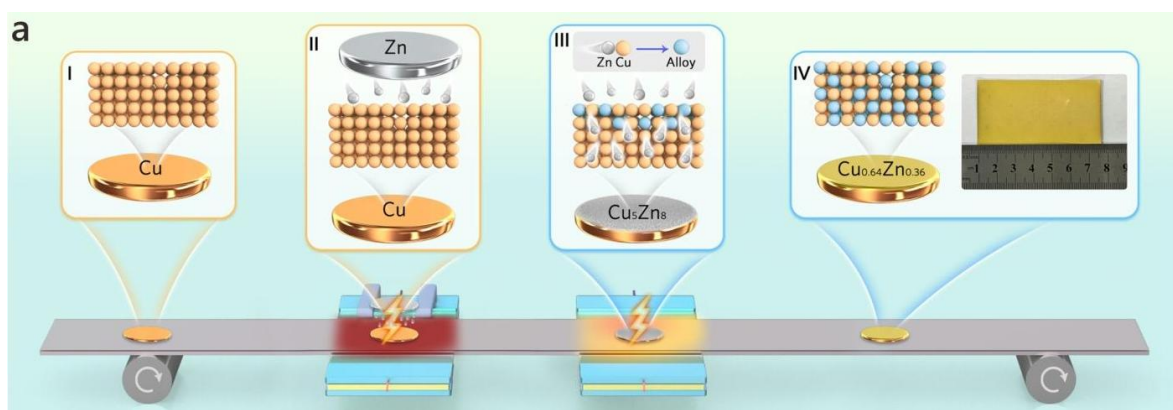


图 2 两步超快高温焦耳热法规模化制备 $\text{Cu}@\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 的流程示意图

Figure 2 Schematic Illustration of the Scalable Preparation of $\text{Cu}@\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ via a Two-Step Ultrafast High-Temperature Joule-Heating Method

1.2.2 体相合金化改性

体相合金化改性将亲锂元素引入铜基体形成铜基合金, 从本征层面提升集流体的亲锂性, 可避免表面修饰层在长期循环后脱落的问题, 长期循环稳定性更优。

Cu-Zn 合金是研究最为广泛的体相改性体系。Zhang 等以商业黄铜为原料, 通过化学去合金化制备了三维多孔 CuZn 集流体; 密度泛函理论 (DFT) 计算表明, CuZn 合金表面对锂原子的吸附能远高于纯铜, 亲锂性显著提升; 去合金化 2 h 后的样品在 1.0 mA cm^{-2} 、 1.0 mAh cm^{-2} 的条件下库仑效率

可达 95%^[15]。进一步研究发现,梯度去合金化可形成三维多孔铜表面层-亲锂 CuZn 合金层-未反应铜基体的梯度结构,合金层可引导锂离子向集流体内部迁移,充分利用孔隙空间,协同抑制枝晶生长。除 Cu-Zn 体系外,Cu-Sn 固溶体、Li-Cu 双相合金等体系也被证实可显著降低锂成核阻力。山东大学张忠华团队通过气相合金化与气相脱合金相结合制造了三维多孔 Cu-Sn 固溶体作为 LMB 的集流体(图 3)^[16]。作者研究了 Sn 添加对电化学性能和锂沉积/剥离行为的影响,发现以多孔铜(3D-Cu)为基底,添加亲锂性锡可有效提高锂沉积/剥离性能。

体相合金化虽能保障长期循环稳定性,但合金元素的引入会一定程度降低集流体的电导率,且高含量亲锂金属会提升材料成本,需在性能与成本间寻求平衡。总体而言,亲锂化改性的核心是通过调控集流体表面的电子结构,从热力学上降低锂成核与生长的能垒,从动力学上优化界面离子传输效率。表面修饰工艺简单易实施,体相合金化长期稳定性更优,二者分别适配不同的应用场景与性能需求。

1.3 界面保护层策略

界面保护层策略通过在铜集流体表面构筑人工界面相,以物理屏障隔绝活性锂与电解液、抑制界面副反应,同时凭借离子导通、电子绝缘的选择性传输特性均匀化界面离子通量、诱导均匀锂沉积并促进稳定 SEI 形成,按材料组成可分为无机保护层与有机/复合保护层两类。无机保护层机械强度高、电化学稳定性优异,可有效抵御电解液腐蚀与锂枝晶穿刺,但本征脆性较大且与铜基底热膨胀失配,长期循环中易受锂沉积/剥离的体积应力作用产生微裂纹而失效;其典型改性体系包括锂盐衍生层与固态电解质层:Cu₃N 薄膜经首次锂沉积后原位转化为 Li₃N/Cu 纳米复合层,可均匀化界面电子电导、促进锂均匀沉积并提升库仑效率^[12];LiF/Li_xMg_y复合层通过亲锂合金相与高离子电导无机相协同构筑人工 SEI,增强界面稳定性并诱导致密锂沉积^[17];以镧锆钽氧(LLZTO)^[18]、锂磷氧氮(LiPON)^[19]为代表的固态电解质层可形成致密人工 SEI,完全阻断电解液与活性锂接触并提供快速离子传输通道,可同时适配液态与固态电池体系,但其制备依赖高真空镀膜设备,存在成本高、规模化生产难度大的局限。相较于无机体系,有机基保护层柔性更佳、体积形变适配能力更强,可随锂沉积/剥离发生可逆形变以避免脆性破裂,更适配高面容量下的大体积变化场景,但离子电导率普遍偏低,且部分聚合物在高电压电解液中稳定性不足,限制了其应用范围;聚二甲基硅氧烷(PDMS)多孔薄膜、聚环氧乙烷(PEO)涂层、硅烷自组装单分子层等为典型有机保护材料,可通过纳米孔道导通锂离子、柔性基体缓冲体积膨胀以缓解界面副反应^[20-22]。此外,多孔

有机笼、凝胶聚合物电解质及有机-无机复合体系也得到广泛研究^[23-25],其中有机-无机复合体系兼具无机相的高机械强度与有机相的优异柔性,可同时兼顾抗枝晶能力与体积适配性,是该领域的重要发展方向。总体而言,界面保护层通过界面能调控、离子-电子选择性传导与 SEI 预构筑的多重机制协同作用,实现电极-电解液界面的热力学与动力学稳定,对提升锂金属电池的长循环寿命与安全性具有重要研究价值与应用潜力。

2 改性效果评价规范与构型适配

不同改性策略的电化学性能受测试条件影响显著,由于各研究采用的电流密度、面容量、电解液体系与电池构型存在差异,相关性能数据仅可用于定性参考,不宜脱离测试条件进行绝对化横向对比。整体来看,结构设计类策略在高面容量、高倍率场景下优势突出,亲锂化改性对首周成核效率与沉积均匀性提升显著,界面保护层策略在长循环稳定性方面表现更优。

不同电池构型对集流体的性能要求存在显著差异,对应的改性效果评价标准也有所区别。Xiao 等系统研究了锂金属电池中库仑效率的物理内涵与测试规范,建立了不同电池体系下集流体改性效果的评价体系^[26]。研究指出,在配备过量锂的锂金属电池中,库仑效率无法直接反映电池实际循环寿命,因为过量锂可补偿副反应造成的活性锂损耗;但对于无负极电池,容量保持率与库仑效率满足容量保持率=(CE)ⁿ的定量关系,集流体的可逆性直接决定电池循环寿命。由于无负极电池中铜集流体是锂沉积的唯一基底,需要同时降低首周成核损失、提升循环可逆性并稳定 SEI,因此对集流体改性的要求最为严苛,需兼顾亲锂性与界面稳定性的协同优化。针对 AFLMB 的特殊需求,当前改性研究已形成初步设计原则:一是尽可能降低首周成核过电位,减少成核过程的不可逆锂损失,因此高亲锂性的超薄修饰层更具优势;二是在首次循环即可构建稳定致密的 SEI,避免后续循环中持续消耗有限的活性锂;三是引导锂横向致密生长,避免锂枝晶穿透薄锂层导致短路。目前,Cu(220)晶面调控、超薄亲锂合金层、富 LiF 人工 SEI 等方案均被证实可有效提升 AFLMB 的循环寿命,但多数研究仍基于实验室小尺寸扣式电池开展,软包级 AFLMB 的集流体改性研究仍较为匮乏。该研究同时提出了标准化的库仑效率测试方案:建议采用 50 μm 铝箔、4 mAh cm⁻² 沉积容量、贫电解液条件进行测试,使实验室结果更贴近实际电池工况,避免过溢电解液和厚锂箔导致的性能虚高,为集流体改性的性能评价建立了统一标尺,推动了实验室研究向工业化应用的衔接(图 4)。

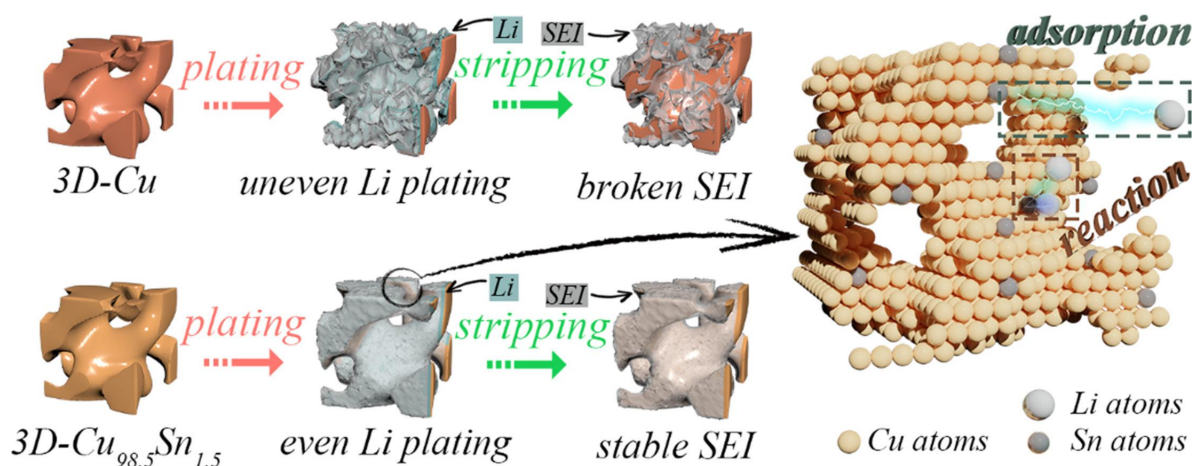


图 3 3D- $\text{Cu}_{98.5}\text{Sn}_{1.5}$ 集流体与纯三维铜集流体表面锂沉积/剥离过程示意图
Figure 3 Schematic Illustration of Lithium Deposition/Stripping on the Surfaces of the 3D $\text{Cu}_{98.5}\text{Sn}_{1.5}$ Current Collector and the Pure 3D Copper Current Collector

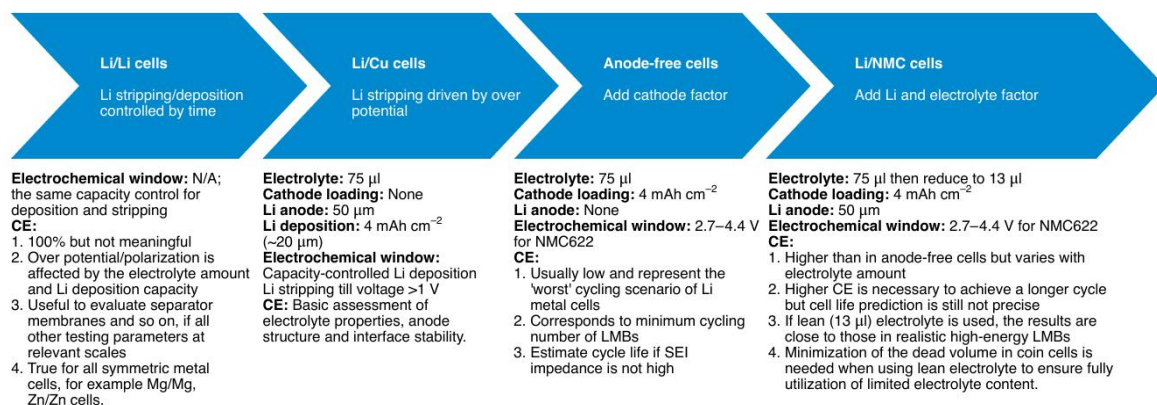


图 4 用于锂金属电池库仑效率测试与结果解析的纽扣电池评测规范

Figure 4 Standardized Coin-Cell Testing Protocol for Coulombic Efficiency Evaluation and Result Interpretation in Lithium-Metal Batteries

3 总结与展望

总体而言，铜集流体改性是改善锂金属负极稳定性的重要技术路径，目前已形成结构设计、亲锂化改性与界面保护层三类主流策略，三者分别从物理维度调控电流分布、热力学维度降低成核势垒、化学维度稳定电极界面，各有适用场景且呈现协同融合趋势。当前实验室研究已实现上千圈稳定循环与 99% 以上的库仑效率，部分工艺具备小规模量产潜力，但整体仍处于向工业化过渡的阶段，面临多功能集成不足、规模化制备成本高、微观机制认知不充分、实际工况验证欠缺等问题，尤其针对无负极锂金属电池的定制化改性研究仍存在明显短板。

结合当前研究瓶颈与产业化落地需求，该领域未来可重点从以下三个方向推进突破：（1）推进多

策略协同定向设计，建立量化设计准则。单一改性策略的调控维度有限，往往难以同时满足成核调控、体积缓冲与界面稳定的多重要求，因此未来需进一步推动结构设计、亲锂修饰与界面保护的多级协同改性。尤其是针对无负极锂金属电池首周成核不可逆容量高、无过量锂补偿的严苛工况，可重点开发晶面取向调控、超薄亲锂合金层、人工 SEI 一体化改性方案，明确各功能层的厚度匹配关系与组分协同机制，逐步形成可量化的设计准则。此外，可结合有限元电流分布模拟，建立基于目标面容量、工作电流密度的集流体结构参数快速评估方法，替代传统试错式的研发模式，提升改性方案的定向设计效率。（2）开发低成本规模化工艺，对接现有产线体系。高真空镀膜、多步刻蚀等工艺存在设备投入高、生产效率低等问题是制约改性集流体规模化应用的核心瓶颈。未来可重点发展两类可落地的制备

技术路线：一是开发低温液相原位生长工艺，在部分应用场景替代高真空镀膜方案，通过低成本的溶液法实现亲锂相与界面层的可控制备，有效降低设备成本与生产能耗；二是针对焦耳热、磁控溅射等本身具备连续化生产潜力的工艺，配套开发卷对卷生产的在线均匀性管控系统，解决百米级大尺寸铜箔改性的厚度偏差、性能波动问题，实现改性工艺与现有商用铜箔产线的深度兼容。（3）深化微观机制解析，建立工况导向的评价体系。当前该领域研究整体偏重于性能现象的归纳，对微观作用机制的定量解析相对薄弱。后续可结合原位透射电镜、原位电化学原子力显微镜等多尺度原位表征技术，搭配第一性原理计算，定量揭示锂成核的电子结构起源与界面演化的动态过程，建立界面电荷分布、离子传输行为与枝晶生长规律的定量关联，弥补现有研究机理认知不足的短板。在性能评价层面，需建立由扣式电池基础验证到软包电池工况考核的逐级评价标准，在测试中引入贫电解液、低 N/P 比（负极与正极的容量比）、宽温域等贴近实际应用的工况参数，修正实验室小尺寸电池带来的性能虚高问题；同时针对锂金属电池、无负极电池等不同构型，建立差异化的性能评价指标与标准化测试规范，推动实验室研究成果向工业应用的精准转化，为高能量密度锂金属电池的商业化提供技术支撑。

参考文献

- [1] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode[J]. *Advanced science*, 2016, 3(3): 1500213.
- [2] WANG E, GE S, LI W, et al. Precisely deciphering solid electrolyte interphase[J]. *Matter*, 2025, 8(11): 102368.
- [3] ZHANG Q K, LI Y, YU P P, et al. Accelerated Defluorination Kinetics for an Ultrathin Solid-Electrolyte Interphase in Durable Lithium Metal Batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(7): 6915-6925.
- [4] YANG Y, WANG J, LUO H, et al. From Interphase to Interface: Revealing the Dynamic Evolution of Interfacial Electrolyte Configuration and Solid Electrolyte Interphase on Lithium Metal Anode at Elevated Temperature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(11): 12073-12087.
- [5] ZHU J, BIAN P, SUN G, et al. Practical High-Voltage Lithium Metal Batteries Enabled by the In-Situ Fabrication of Main-Chain Fluorinated Polymer Electrolytes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(16): e202424685.
- [6] GAO C, KANG J, ZHANG Y, et al. Dual-Gradient 3D Porous Alloy Current Collectors To Guide Ultrauniform Lithium Deposition in Lithium Metal Batteries[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(48): 41353-41367.
- [7] Zhang Z, Xie G, Chen Y, et al. Regulating the intrinsic electronic structure of carbon nanofibers with high-spin state Ni for sodium storage with high-power density[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 171: 16-23.
- [8] Zhang Z, Sun S, Chen Y, et al. Epitaxial growth of Cu_{2-x}Se on Cu (220) crystal plane as high property anode for sodium storage[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(7): 108922.
- [9] GU Y, XU H Y, ZHANG X G, et al. Lithiophilic Faceted Cu(100) Surfaces: High Utilization of Host Surface and Cavities for Lithium Metal Anodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(10): 3092-3096.
- [10] YANG C P, YIN Y X, ZHANG S F, et al. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8058.
- [11] ZHANG Z, XU X, WANG S, et al. Li_2O -Reinforced Cu Nanoclusters as Porous Structure for Dendrite-Free and Long-Lifespan Lithium Metal Anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 26801-26808.
- [12] Zhang Z J, Sun H Y, Chen Y F, et al. Modulating p - d orbital hybridization by CuO/Cu nanoparticles enables carbon nanofibers high cycling stability as anode for sodium storage[J]. *Rare Metals*, 2023, 42(12): 4039-4047.
- [13] WANG H, MAO Y, XU P, et al. Scalable copper current collectors with precisely engineered lithiophilic alloy “skins” for durable lithium-metal batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(5): 2622-2633.
- [14] ZHANG Q, LUAN J, TANG Y, et al. A facile annealing strategy for achieving in situ controllable Cu_2O nanoparticle decorated copper foil as a current collector for stable lithium metal anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(38): 18444-18448.
- [15] LI Q, PAN H, LI W, et al. Homogeneous Interface Conductivity for Lithium Dendrite-Free Anode[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(9): 2259-2266.
- [16] ZHU Y, MENG F, SUN N, et al. Suppressing Sponge-Like Li Deposition via AlN-Modified Substrates

- te for Stable Li Metal Anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(45): 42261-42270.
- [17] MA Y, LI L, WANG L, et al. A Mixed Modified Layer Formed In Situ to Protect and Guide Lithium Plating/Stripping Behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 31411-31418.
- [18] ZHANG S, ZHAO Y, QIAN Y, et al. Stable Li deposition of 3D highstrength-lithiophilicity-porous CuZn current collector with gradient structure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 951: 169 953.
- [19] FEI X, GAO H, XU Y, et al. Porous lithiophilic Cu-Sn solid solution current collector for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 65: 103079.
- [20] JIANG J, HU X, LU S, et al. Construction of lithophilic solid electrolyte interfaces with a bottom-up nucleation barrier difference for low-N/P ratio Li-metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 885-894.
- [21] LI P, DONG X, LI C, et al. Anchoring an Artificial Solid-Electrolyte Interphase Layer on a 3D Current Collector for High-Performance Lithium Anodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(7): 2093-7.
- [22] KANG D, XIAO M, LEMMON J P. Artificial Solid-Electrolyte Interphase for Lithium Metal Batteries[J]. *Batteries & Supercaps*, 2021, 4(3): 445-455.
- [23] ZHU B, JIN Y, HU X, et al. Poly(dimethylsiloxane) Thin Film as a Stable Interfacial Layer for High-Performance Lithium-Metal Battery Anodes[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(2): 1603755.
- [24] ASSEGIE A A, CHENG J-H, KUO L-M, et al. Polyethylene oxide film coating enhances lithium cycling efficiency of an anode-free lithium-metal battery[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(13): 6125-6138.
- [25] WEN Z, FANG W, CHEN L, et al. Anticorrosive Copper Current Collector Passivated by Self-Assembled Porous Membrane for Highly Stable Lithium Metal Batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(42): 2104930.
- [26] AGNIHOTRI T, AHMED S A, TAMILARASAN E B, et al. Anion-trapping composite gel electrolyte for safer and more stable anode-free lithium-metal batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484: 149608.
- [27] WU H, WU L, LI Y, et al. Direct Epitaxial Growth of Polycrystalline MOF Membranes on Cu Foils for Uniform Li Deposition in Long-life Anode-free Li Metal Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(5): e202417209.
- [28] XU J, QU K, LI X, et al. Highly Reversible Anode-Free Lithium Metal Batteries Enabled by Porous Organic Cages with Subnano Lithiophilic Triangular Windows[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(2): 2936-2943.
- [29] XIAO J, LI Q, BI Y, et al. Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(8): 561-568.

Multi-scale Modification Strategies and Underlying Mechanisms of Copper Current Collectors for Lithium Metal Battery Anodes

MENG Yuxuan¹, LIU Guoping¹, WANG Zeyang², WANG Yaowei², ZHANG Zhijia^{2,3*}

1. School of Electronics and Information Engineering, Tiangong University, Tianjin; 2.School of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin; 3.Metal Materials Laboratory, Jiangsu Fuyuan Mustard New Materials Research Institute, Xuzhou Jiangsu

Abstract: Lithium metal serves as the core anode candidate for next-generation high-energy-density batteries. As the electronic conductive substrate and physical scaffold for lithium deposition, copper current collectors exert a decisive influence on lithium plating behaviors and battery cycle life via their interfacial properties. Commercial planar copper foils intrinsically suffer inferior lithiophilicity and insufficient interfacial stability, which readily trigger lithium dendrite proliferation and parasitic interfacial side reactions, thereby causing coulombic efficiency decay and potential safety hazards. This constitutes a critical bottleneck hindering the commercialization of lithium metal batteries. Functional modification of copper current collectors represents a vital technical route to enhance the stability of lithium metal anodes, benefiting from favorable manufacturing compatibility and low cost. From a multiscale regulation perspective, prevailing modification strategies can be categorized into three types: structural engineering, lithiophilic functionalization, and interfacial protective layer construction. This paper systematically elaborates the regulatory mechanisms, material systems, and research advances of each category, discusses standardized evaluation criteria for modification efficacy under diverse battery configurations as well as core challenges restricting industrial translation, and prospects the future development trends of this field. The presented discussions can provide theoretical guidance for the design and practical deployment of high-performance current collectors applicable to lithium metal batteries.

Keywords: copper current collectors; lithium metal battery anodes; lithiophilic modification; three-dimensional (3D) structure; interfacial protective layer