应用科技研究

2026 年 11 月 第 1 卷第 5 期

铝箔集流体的 Al/C 共溅射改性

王耀威 [1]，孟宇璇 [2]，刘国平 [2]，张志佳 [2,3*]

1. 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，天津市；2. 天津工业大学 电子与信息工程学院，天津市；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｜铝箔是磷酸铁锂（LFP）正极的标准集流体，其界面失效长期被当作工艺问题处理。本文梳理 2015—2025 年文献，围绕三条线索展开：低电位下 Al 的锂化与 AlLi 相变失稳、碳涂层对界面电荷输运的调控、溅射铝在电极干燥过程中的氧化。本文指出三点：LFP 过放至 2.0 V 并不必然触发 AlLi，反极与局部电位过冲才是主因，二者的边界可由电位阈值与锂化特征时间共同界定；Al–Li 的"不可逆"实质是相变应变与界面剥离耦合的力学后果，而非热力学不可逆；碳涂层研究因普遍采用"有/无涂层"的二元对比，始终无法区分电子桥接与电场均匀化。据此论证 Al/C 共溅射的价值在于正交可调，并提出"氧化窗口"假设：1—2 nm 的分散 AlO_x 壳层可能同时满足低接触电阻与高耐蚀性。

关键词｜磷酸铁锂；铝箔集流体；Al/C 共溅射；Al–Li 合金化；氧化铝钝化层

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/

0 引言

磷酸铁锂正极的产业化已进入界面工程的阶段。活性材料的克容量与压实密度逼近上限，电极改进的空间被压缩到微米甚至纳米尺度，集流体与涂层之间的界面因此从"惰性支撑体"变成决定倍率、循环与安全的关键环节。同样配方、同样压实密度的极片，仅把铝箔换成碳涂层铝箔，5C 容量可提升十余个百分点，界面阻抗的高频半圆近乎消失；然而当碳层增厚至工业涂布厚度时，其重量与体积代价又会抵消上述收益。这说明起作用的是界面在电子、力学、化学多个维度上被同时改变后形成的耦合状态，而不是"碳"本身。

近十年的研究沿三条线索推进：失效线（Al 的低电位锂化、AlLi 相变、体积应变）、改性线（碳涂层、石墨烯装甲、导电聚合物、primed 底涂）、机理线（EIS 把高频半圆归因于接触电阻、原位中子深度剖析测得锂的深度分布、XRD 与纳米压痕对应相变与硬度）。三类研究鲜有交汇：改性研究多不涉及机理，机理研究则多采用模型体系而非真实极片。

由此产生一个尚未解决的问题：碳层究竟是电子缓冲层，还是电场均匀化层？若是前者，任何提高面内电导的手段都应当等效；若是后者，关键在

作者简介：张志佳，天津工业大学材料科学与工程学院教授，博士生导师，主要从事电化学能源存储与转化、金属集流体及金属基复合材料等方向的研究。

文章引用：王耀威, 孟宇璇, 刘国平, 张志佳. 铝箔集流体的 Al/C 共溅射改性[J]. 应用科技研究, 2026, 1（5）: 228-237.
https://doi.org/10.68070/tvw1mz75

于界面电位分布是否被抹平，与电导绝对值关系不大。现有工作几乎都无法区分二者，因为"有涂层"与"无涂层"两个样品在电导、表面化学、粗糙度、润湿性、附着力上同时不同。变量未解耦，归因便缺乏依据。

Al/C 共溅射之所以值得单独讨论，正是因为它提供了在同一化学体系内正交调节界面的可能：改变两靶功率比，可在几个数量级内连续调节面内电导，而表面化学几乎不变；固定比例、只改沉积后的氧化处理，又能在电导基本不变的前提下改变界面化学。这种"一次只动一个变量"的能力，恰是过去十年碳涂层研究最缺的。

1 LFP 集流体的失效与电位窗口

1.1 过放不等于 AlLi

LFP 的放电平台在 3.2—3.4 V 且极平坦，荷电状态接近 0 时电位不缓降，而是维持平台直至锂耗尽后陡降。由此产生两个后果：BMS 难以靠电压斜率判断剩余容量，过放保护只能依赖硬阈值；一旦越过阈值，电位下降极快，几毫伏误差即对应可观的过放深度。工业界通常将 LFP 的放电截止电压设定为 2.0 V 而非 2.5 V，本质上是在提高放电深度与逼近风险区之间折衷。

但 2.0 V 并不等于铝的锂化电位。Al 嵌锂生成 AlLi 约为 0.3—0.4 V（vs. Li/Li^+），进一步生成 Li_9Al_4 降至 0.1 V 附近[1]。单池过放至 2.0 V 时，正极相对锂仍在 2 V 以上，铝处于安全区间。真正把铝推入锂化窗口的是四种情形：串联组中的反极、极耳与极片边缘的局部电流集中、低温析锂造成的局部锂过量、以及电解液贫化放大的欧姆压降。它们的共同特征是局部的、瞬态的、累积的——这解释了过放导致的容量跳水为何常在"正常使用"数月后才出现，且失效点集中在边缘与极耳附近[2]。近期 LFP/石墨电池高温过放研究也表明，退化沿极片呈明显梯度而非均匀衰减[2]。对改性的启示是：目标应是提高界面在电位过冲下的容忍度，而非单纯降低平均阻抗。

1.2 相变路径与力学失稳

Al–Li 电化学嵌锂沿"固溶—两相共存—深度合金化"推进：锂先溶入 α-Al，超过固溶度后 α 与 β-AlLi 共存并出现平台，继续嵌锂生成 Li_9Al_4。Al→AlLi 的理论容量为 993 $mAh\cdot g^{-1}$，Al→Li_9Al_4 达 2234 $mAh\cdot g^{-1}$[1]。锂化因此不是"开/关"式突变，而是一段有宽度的电位窗口：局部过电位仅有数十毫伏，边缘区域就可能率先进入两相区，形成"局部先合金化、整体仍安全"的状态。这类局部相变在常规表征中几乎不可见，却足以成为裂纹的起源。

"固溶体合金化热力学不可逆"这一表述需要精确化。其一，AlLi 可以脱锂回到 α-Al，铝箔负极能够循环即是证明[3]，热力学上并不存在"嵌进去出不来"的势垒。其二，实验观察到的不可逆来自三处非热力学起源：相变应变在铝基体中积累塑性损伤与孔洞；界面处法向膨胀被约束、面内被涂层与基底夹持，导致起皱与脱粘；新鲜铝面反复成膜，消耗活性锂与电解液。把不可逆归因于力学-界面耦合而非热力学，问题才从"材料本征缺陷"变成"界面如何分配应变"，也才成为可干预的对象。

Nature Communications 给出了关键力学图像：以铝箔同时作负极与集流体时，锂化的体积膨胀可被约束在垂直于箔面的方向，前提是基体硬度合适、金属间化合物对非化学计量比有足够容忍度[3]；细晶与高硬度则进一步抑制锂化铝箔的化学-力学退化[4]。把这一图像平移到正极侧，符号恰好反过来：铝箔是基底、涂层是约束层，膨胀被压住后应变只能转向面内，表现为起皱、开裂与界面滑移。由此得到一条可执行的界面设计准则——理想界面层应"法向软、面内硬"：金属相以塑性变形吸收法向应变，碳骨架承担面内载荷。均质碳层难以同时满足，金属/碳复合则天然具备这种分工，这正是 Al/C 共溅射的力学依据。图 1 是这一判断的截面证据：锂化层厚度增至约两倍，而 Al/AlLi 界面始终保持平直，体积变化几乎全部沿法向释放——正因如此，约束层才必须是“法向软、面内硬”的。

https://doi.org/10.68070/tvw1mz75

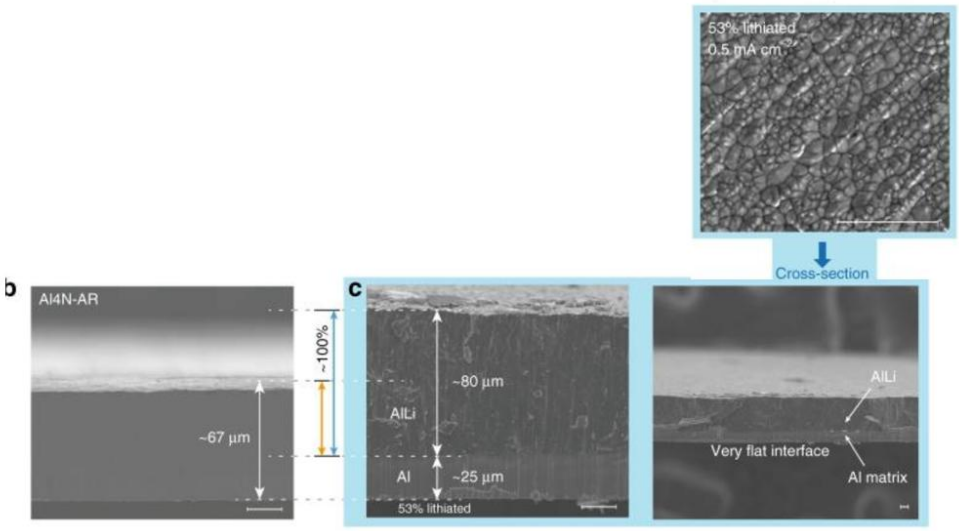


图 1 铝箔锂化前后的截面形貌：锂化层沿箔面法向增厚，Al/AlLi 界面保持平直

Fig. 1 Cross-sectional morphology of the Al foil before and after lithiation: the lithiated layer thickens along the foil normal while the Al/AlLi interface stays flat (Reproduced from ref. [3] under CC BY 4.0)

1.3 失效边界：常规过放与反极的区分

过放与反极这两类工况在电位上并不等价。常规过放时单体电位整体下移，正极相对锂仍停留在其放电平台附近, 扣除欧姆与浓差过电位后通常在 2 V 以上，铝处于安全区；反极时串联组中其余单体驱动电流反向穿过该单体，正极由“被氧化”转为“被还原”，其相对锂的电位被强制压低，可轻易跨越 0.3—0.4 V 的 AlLi 生成电位[5]。因此区分二者的首要依据是电位：只有当正极相对锂的电位低于 φ^*（约 0.3—0.4 V）时，铝才进入锂化窗口，2.0 V 的截止电压本身并不构成判据。

在此基础上可进一步给出两个可量化的边界量。其一是时间：锂化层的生长受固相扩散控制，特征时间 $\tau \approx \delta^2/D$，δ 为锂化层厚度，D 为锂在铝中的扩散系数。文献报道的两相锂扩散系数相差两个数量级以上：α-Al 约为 10^{-11} $cm^2 \cdot s^{-1}$，β-LiAl 则高达 10^{-8}—10^{-9} $cm^2 \cdot s^{-1}$[6]。以 α-Al 的 10^{-11} $cm^2 \cdot s^{-1}$、$\delta \approx 100$ nm 估算, 成核前的特征时间 τ 约为 10 s；而一旦 β-LiAl 成核，扩散系数提高两至三个数量级，锂化层的推进几乎不再受扩散限制。这解释了为何毫秒级过冲难以启动成核，而持续数十秒以上的低电位状态即可让锂化推进到可观测厚度——决定后果的是低电位停留时间与 τ 的比值，而非瞬时电位。其二是位置：集流体面内电位的不均匀度可按薄层导体近似为 $\Delta\varphi \approx JL^2/(2\sigma t)$，其中 J 为面电流密度、L 为距极耳的输运距离、σ 与 t 为集流体的电导率与厚度[7]。对 15 µm 铝箔（$\sigma \approx 3.5\times10^5$ $S \cdot cm^{-1}$）取 L = 5 cm、J = 5 $mA \cdot cm^{-2}$, $\Delta\varphi$ 仅约 10^{-4} V，说明裸铝在厘米尺度上近乎等电位，边缘与极耳的电流集中主要源于几何构型与接触状态，而非铝本身的欧姆降。

这一估算同时指出了“电场均匀化”机理的难点：碳层的面电导率比铝低三至四个数量级，若电流需在碳层内输运毫米以上的距离，其欧姆压降将远高于铝箔本身，因此碳层难以在厘米尺度上抹平面内电位；它更可能改变的是界面接触电阻的空间分布，即把少数点接触变为面接触。该推断可由开尔文探针力显微镜或扫描参比电极在真实极片截面上直接检验，但迄今尚无此类报道，这也正是“电场均匀化”长期停留在定性层面的原因。

实验上分辨上述边界，需要同时具备时间、空间与电位分辨能力的原位手段：operando X 射线衍射用于追踪 AlLi 的生成与消失；中子深度剖析给出锂在铝中的深度分布，是目前少数能直接标定锂化层厚度的技术[8,9]（图 2 为其典型结果）；以应变敏感集流体为基底的原位曲率测量可将体积变化转化为可测信号[10]；弛豫时间分布分析则用于分离接触电阻与电荷转移。就改性设计而言，目标应由“降低平均阻抗”改写为“抬高局部电位过冲的容忍阈值”：在 $\varphi < \varphi^*$ 的窗口内延缓 AlLi 成核，在电流拥挤处维持接触电阻的稳定。这两条恰与 Al/C 共溅射的两个可调量对应——氧化态决定成核势垒, 金属体积分数决定接触电阻。

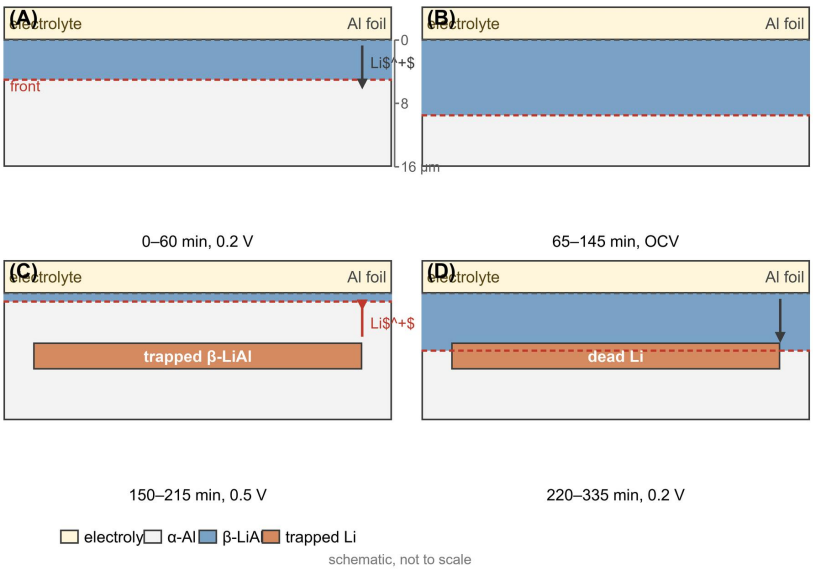


图 2 铝箔中锂化前沿推进与滞留的示意：（A）0.2 V 嵌锂初期，β-LiAl 自界面沿箔面法向生长；（B）开路及后续嵌锂阶段，前沿继续向箔体内部推进；（C）0.5 V 脱锂，前沿回退，但体内残留一层被 α-Al 包覆的 β-LiAl；（D）二次嵌锂，新前沿与残留区连通，残留锂转为不可逆的“死锂”（示意，非真实数据）

Fig. 2 Schematic of the lithiation front in an Al foil: (A) early lithiation at 0.2 V, β-LiAl grows inward from the interface along the foil normal; (B) the front advances further into the foil during open circuit and continued lithiation; (C) delithiation at 0.5 V — the front recedes while a β-LiAl layer remains trapped inside the foil and encapsulated by α-Al; (D) second lithiation — the new front merges with the trapped region, converting it into irreversible dead Li (schematic, not to scale)

2 碳涂层与 AI/C 共溅射

2.1 碳涂层做到了什么

商用碳涂层铝箔的碳层厚 1—3 μm, 由导电碳与粘结剂构成，初衷是改善附着力与导电接触。近十年代表性结果见表 1。[11−15]三条轨迹很清楚：接触电阻被确认为主导因素；碳层的功能不止于导电，primed 集流体可使电极的导电剂降到零而仍能循环；薄膜化、无粘结剂成为趋势。

表 1 近十年碳基界面改性的代表性工作

Table 1. Representative Studies on Carbon-Based Interface Modification over the Past Decade

年份	体系	改性方式	关键结果
2019	C-LFP/石墨	primed 铝箔	导电剂降至零仍 5C/80 mAh·g^{-1}, 200 次保持 60%；裸铝完全无法循环
2020	LNMO	碳涂层铝箔	使水系浆料加工成为可能，兼顾高压稳定性
2022	LFP	无溶剂、无粘结剂薄碳层	5C 保持 89%，接触电阻近乎消除，EIS 由接触电阻主导转为电荷转移主导
2024	LFP	石墨烯/炭黑水性涂层	0.1/5/10C 为 155/118/92.5 mAh·g^{-1}，1800 次后 91/77.5 mAh·g^{-1}
2020	LTO/Cu	磁控溅射非晶碳	1C 容量 162.51 mAh·g^{-1}（提升 24.7%），400 次保持 96.68%

https://doi.org/10.68070/tvw1mz75

2.2 机理分析

把文献中的解释归并，实际只有三条主线。电子桥接证据最硬：高频半圆收缩、面电阻下降、"零导电剂仍可循环"的反证实验都支持它（图 3 是其中对照最干净的一例：两种极片只差一层碳，未涂一侧的阻抗谱由界面接触主导，改用碳涂集流体后这部分贡献基本消失）；但它无法解释为什么几十纳米的薄碳层反而优于几微米的厚碳层——若只是桥接，厚度应当单调有利。电场均匀化有宏观极化数据（电压滞后减小、倍率提升）的间接支持，却缺少面内电位分布的直接测量：尚无工作用扫描开尔文探针力显微镜或微区参比电极在真实极片截面上测得该分布随碳层的变化。化学屏障在高压与水系条件下效果可见，但长循环后碳层是否完整、是否氧化、电导是否衰减，几乎没有系统的定量数据。

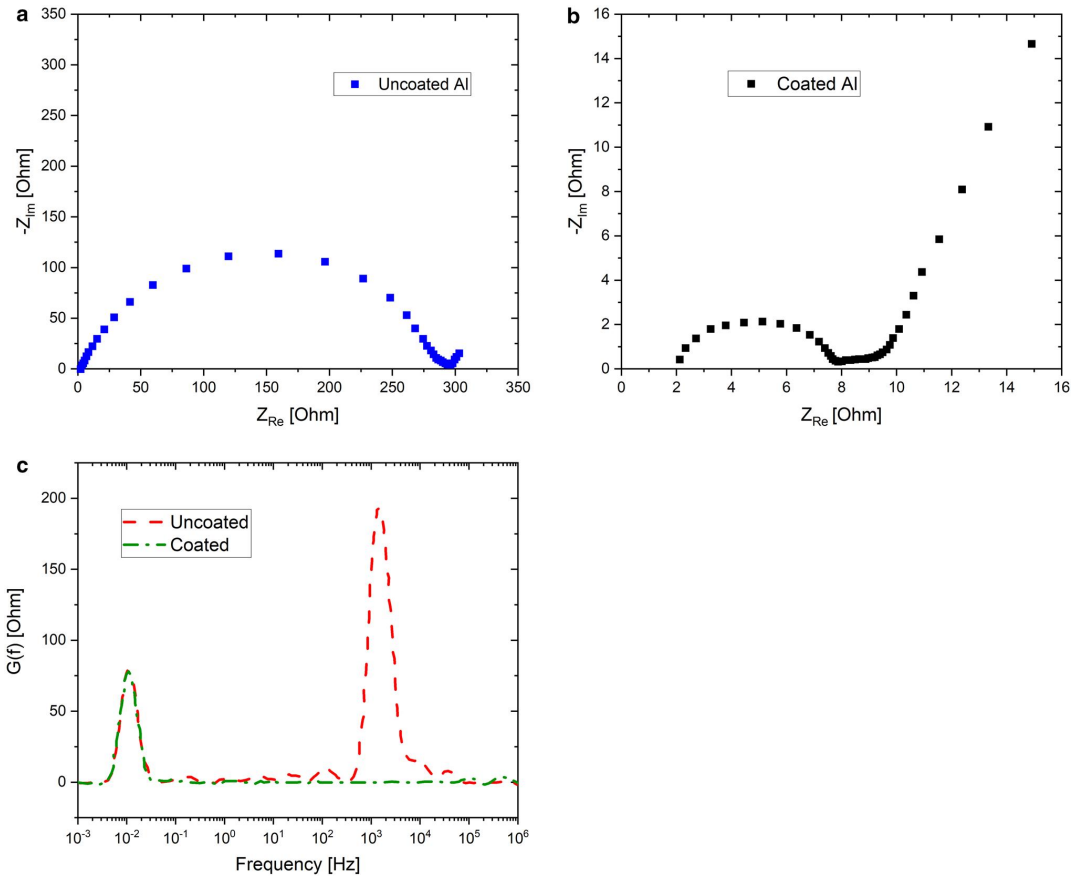


图 3 碳涂与未涂铝箔上 LFP 正极的阻抗谱（50% SOC，对称电池）：（a）未涂覆；（b）碳涂覆；（c）由阻抗谱导出的弛豫时间分布

Fig. 3 Impedance spectra of LFP cathodes on uncoated (a) and carbon-coated (b) Al foils at 50% SOC in a symmetric cell, and (c) the corresponding distribution of relaxation times (Reproduced from ref. [13] under CC BY 4.0)

三者之中仅第一条证据充分，后两条正是"机理不明确"的根源。而它们之所以悬空，症结在于实验设计的缺陷：涂层与无涂层之间同时变了五个变量。

2.3 AI/C 共溅射

现有制备方式多为涂布、浸渍、喷涂、电泳或化学气相沉积，共溅射鲜见报道，中英文检索均未发现系统的学术记录。

共溅射的价值不在"又一种涂层"，而在把界面拆成四个可独立转动的旋钮：金属体积分数（跨越渗流阈值，面内电导可变数个数量级而表面化学几乎不变）、层厚（20—100 nm，对能量密度的影响可忽略）、成分梯度（消除突变界面处的应力集中）、氧化态（见第 4 节）。前两个解决"同化学、变电导"，第四个解决"同电导、变化学"——这正是碳涂层研究最缺的实验能力。这一逻辑在邻近体系中已有干净的验证[16]：以 ALD 氧化铝修饰铜集流体，仅改变膜的类型与厚度，基底面电阻即可跨越数个数量级，锂沉积的成核过电位随之单调升高、形貌由致密转为疏松（图 4）。铝箔侧要做的只是把同一逻辑换到“金属—碳”体系，旋钮从“膜厚”换成“金属体积分数”。

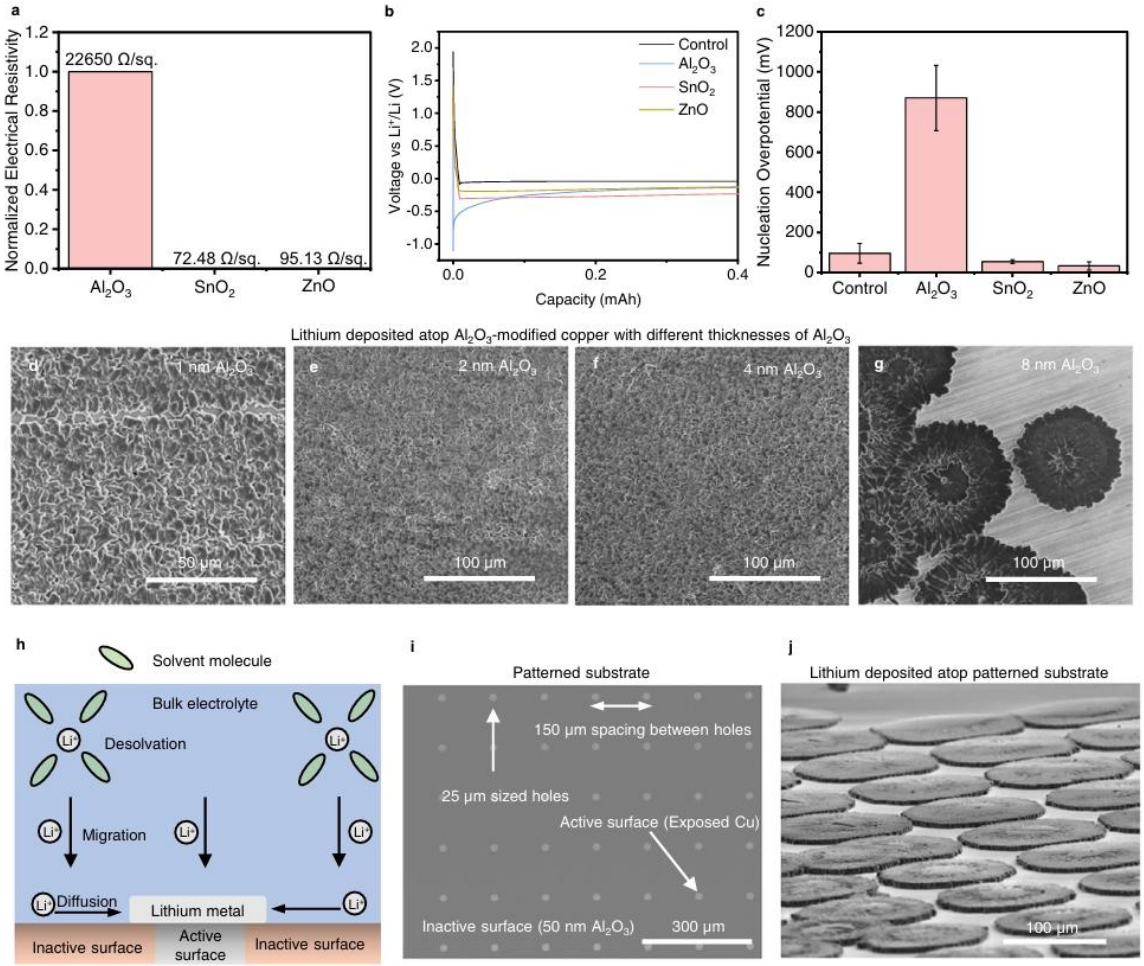


图 4 界面电阻到沉积过电位的因果链：改变 ALD 修饰层的种类与厚度可使基底面电阻跨越数个数量级（a），成核过电位随之升高（b、c），锂沉积由致密转为疏松（d—g）

Fig. 4 Causal chain from interfacial resistance to plating overpotential: changing the type and thickness of ALD coatings shifts the sheet resistance of the substrate by orders of magnitude (a), raises the nucleation overpotential (b, c) and turns a dense Li deposit into a porous one (d–g) (Reproduced from ref. [16] under CC BY 4.0)

风险有两个。其一是溅射膜在浆料与干燥过程中的化学稳定性，留待下节讨论。其二是 Al–C 界面在约 500 °C 以上会生成 Al_4C_3 [17]，它脆而硬，更麻烦的是遇水水解放出甲烷，导致涂层起泡与电池产气。因此后续烘干、辊压与热复合应控制在 200 °C 以下，并以 Raman、XRD 与固体 ^{27}Al NMR 做痕量检测。该风险在现有文献中尚未见系统讨论，却是 Al/C 体系工程化无法回避的问题。

3 溅射铝的氧化：缺陷还是功能层

3.1 氧化几乎不可避免

铝的 Pilling–Bedworth 比为 1.28，氧化层致密、自限制，大气中迅速长到 2—4 nm 便停止增厚。对块体铝这是保护膜；对 20—100 nm 的溅射膜，氧化层占比可达百分之几到几十，性质完全不同。真实的极片流程——大气转移、NMP 或水系浆料涂布、80—120 °C 干燥、辊压分切——几乎不可能让铝保持金属态。实验室多用手套箱回避这一环节，工程上却无法回避，这是文献与产线之间一道明显的裂缝。

3.2 双向影响与"氧化窗口"

氧化的效应是明确双向的（表 2）。负面有三：Al_2O_3 禁带约 8.8 eV，氧化层超过约 3 nm 后隧穿概率指数衰减，接触电阻急升；颗粒被完全包裹时导电网络被切断；AlO_x 与碳的结合弱于金属铝，成为剥离的起点。正面同样有三：致密钝化膜抑制高电位阳极溶解，天然氧化层厚度已被证明会改变铝在酰亚胺类电解液中的阳极行为[18]；Al_2O_3 是公认的 HF 与 H_2O 捕获剂，薄膜氧化物包覆可抑制正极与 HF 的反应[19]；极性表面还改善电解液润湿。

https://doi.org/10.68070/tvw1mz75

表 2 氧化对界面电化学性能的双向影响
Table 2. The Bidirectional Effects of Oxidation on Interfacial Electrochemical Performance

方向	表现	机理与判据
负面	接触电阻升高	Al_2O_3 禁带 8.8 eV，厚度 >3 nm 时隧穿受阻
负面	电子网络断裂	颗粒被氧化壳完全包裹，颗粒间通路切断
负面	附着力下降	AlO_x/C 结合弱于 Al/C，成为剥离起点
正面	抑制阳极溶解	致密钝化膜阻挡电解液接触金属铝
正面	捕获 HF 与 H_2O	Al_2O_3 与 HF、H_2O 反应，减少正极侵蚀
正面	改善润湿	极性表面降低接触角，减少界面孔洞

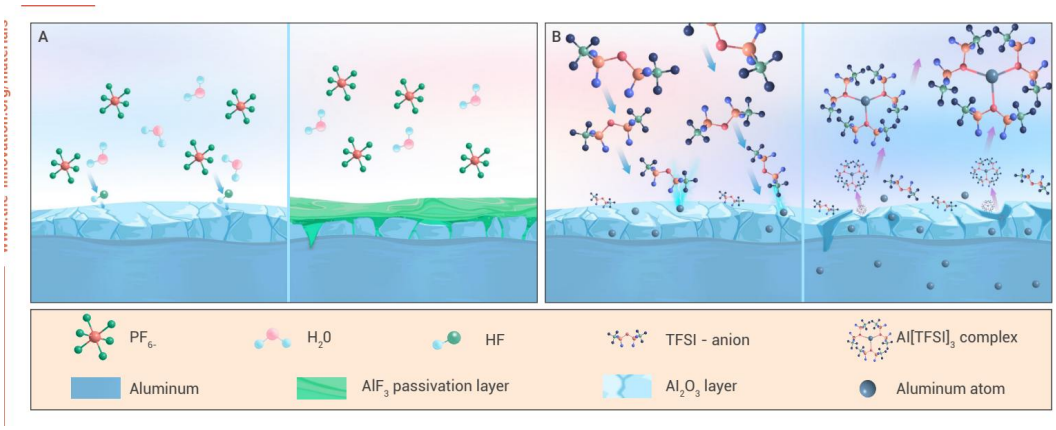


图 5 钝化层的作用取决于电解液：（A）LiPF6 中生成钝化层、阳极溶解被抑制；（B）LiTFSI 中无膜生成、铝持续溶解
Fig. 5 The role of the passivation layer depends on the electrolyte: (A) a passive film forms in LiPF6 and suppresses dissolution; (B) no film forms in LiTFSI and Al keeps dissolving (Reproduced from ref. [14] under CC BY-NC-ND 4.0)

同一物理量同时驱动两个相反效果，必然存在最优值；而最优值取决于分布而非总量。据此提出三个判据：连续性——连续膜防腐但断路，分散岛则兼顾导电与局部钝化；位置——氧化发生在铝/碳界面影响电子输运，发生在膜/电解液界面则影响化学稳定性；厚度——1—2 nm 可隧穿，超过 3 nm 即阻断。这三个判据并非纯思辨。LiPF6 体系中生成的钝化层把铝与电解液隔开，阳极溶解被抑制；换成 LiTFSI，同一铝表面无膜可生，腐蚀持续推进[20]（图 5）。可见差别不在“有没有氧化”，而在氧化层是否连成片、长在哪个界面。

由此得到本文的核心假设，即"氧化窗口"：适度、分散、1—2 nm 厚的 AlO_x 壳层，在循环寿命与高电位稳定性上优于完全金属态与完全氧化态。检验路径并不复杂：固定 Al/C 比例，用真空、大气暴露、湿热与 O_2 等离子体获得氧化度递增的样品，以 XPS 深度剖析定量 O/Al 比，再关联四探针面电阻、变温 I–V 势垒、4.5 V 浮充漏电流与 LFP 全电池循环。

也正因如此，课题中"氧化是否更好"的提法宜改写为条件题：氧化不可避免，关键在于其厚度、连续性与位置如何耦合决定电子输运与化学稳定性，是否存在同时满足低接触电阻与高耐蚀性的窗口。将“是非题”转为“条件题”，更契合界面科学的研究逻辑。

4 先进性与研究建议

Al/C 共溅射的先进性并不在于"性能更好"。相对商用碳涂铝箔，其预期优势体现在以下四个方面：

厚度与质量优势：1—3 μm 的碳层对比几十纳米的溅射层，面密度相差一个量级以上；对 LFP 这种 10 mg/cm^2 载量的极片，碳层每减少 0.2—0.5 mg/cm^2，能量密度就有实际收益。

无粘结剂：商用碳涂中的粘结剂是惰性且绝缘的高分子，在干燥和循环中会老化；溅射层不含高分子，因此副反应源头少。

组成连续可调（正交变量）：金属体积分数可从渗流阈值以下调到以上，面内电导跨越几个数量级, 而表面化学几乎不变——这是涂布工艺做不到的, 因为一旦改变配比，粘度、附着力、厚度都会随之变化。

氧化可设计：溅射 Al 天然带 1—2 nm 氧化层，如果“氧化窗口”成立，就可以把它做成钝化层，而不是当作缺陷回避。

二者并非替代关系：碳涂层主要解决附着与防腐，共溅射则针对电子输运、电场分布与应力的协同调控。

据此可提出三个可证伪假设。H1（解耦）：倍率贡献主要来自电子桥接，判别依据是倍率随电导单调变化并在渗流阈值附近饱和；若在低电导区即达平台、且与极耳距离强相关，则为电场均匀化主导。H2（势垒）：Al/C 界面存在 0.1—0.3 eV 的接触势垒（Al 功函数约 4.28 eV，石墨约 4.6—5.0 eV），可用变温 I–V、KPFM 接触电势差与 EIS 活化能交叉验证。H3（氧化窗口）：即第 4 节所述。

实验上分三步：先做纯 C、纯 Al 与三个 Al/C 比例的连续序列，确认膜层连续、附着牢固、面电阻可控；再固定最优比例做氧化度序列，建立结构—电化学关系；最后做工况验证，其中过放与反极应作为标准测试项，而非补充材料。所有对比必须包含同厚度纯 C 与纯 Al 两个中间对照, 否则无法判断性能来自"复合"还是来自"厚度"。

5 结论

（1）LFP 的过放风险是局部的、累积的。2.0 V 截止电压本身不触发 AlLi，反极与局部电位过冲才是主因；改性的目标应是提高界面在电位过冲下的容忍度。

（2）Al–Li 的"不可逆"是相变应变与界面剥离耦合的力学后果，而非热力学不可逆。界面因此成为合理的干预点, "法向软、面内硬"是可执行的设计准则。

（3）碳涂层机理卡在变量未解耦。电子桥接、电场均匀化、化学屏障三条主线中只有第一条证据充分，后两条缺少直接测量。

（4）Al/C 共溅射的价值在于正交可调，而非替代碳涂层。它把界面拆成金属体积分数、层厚、梯度与氧化态四个独立旋钮。

（5）氧化是 Al/C 体系的核心变量而非需要回避的缺陷。1—2 nm 分散 AlO_x 构成的"氧化窗口"值得优先检验。

参考文献

[1] Gay E C, Vissers D R, Martino F J, et al. Performance characteristics of solid lithium-aluminum alloy electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1976. DOI: 10.1149/1.2132652.

[2] He X-B, Hao J-N, Shi Q, et al. Revealing position-dependent degradation mechanisms in $LiFePO_4$/graphite batteries under high-temperature over-discharge condition[J]. Journal of Power Sources, 2026: 239278. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2026.239278.

[3] Li H-Y, Yamaguchi T, Matsumoto S, et al. Circumventing huge volume strain in alloy anodes of lithium batteries[J]. Nature Communications, 2020, 11: 2144. DOI: 10.1038/s41467-020-15452-0.

[4] Jeong H, Jang J-H, Lee D G, et al. Grain size and hardness: key parameters for enhancing the chemo-mechanical stability of lithiated aluminum foil anodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023: 171279. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171279.

[5] Liu Y, Han W, Wang L, et al. Mechanisms and safety risks of lithium-ion battery over-discharge: consequences and prevention control[J]. Nano Research, 2026, 19(2): 94908060. DOI: 10.26599/nr.2025.060.

[6] Crowley P J, Scanlan K P, Manthiram A. Diffusional lithium trapping as a failure mechanism of aluminum foil anodes in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 546: 231973. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231973.

[7] Newman J, Tiedemann W. Potential and current distribution in electrochemical cells: interpretation of the half-cell voltage measurements as a function of reference-electrode location[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1993, 140(7): 1961-1968. DOI: 10.1149/1.2220746.

[8] Verhallen T W, Lv S, Wagemaker M. Operando neutron depth profiling to determine the spatial distribution of Li in Li-ion batteries[J]. Frontiers in Energy Research, 2018, 6: 62. DOI: 10.3389/fenrg.2018.00062.

[9] Liu D X, Co A C. Revealing chemical processes involved in electrochemical (de)lithiation of Al with in situ neutron depth profiling and X-ray diffraction[J]. Journal of the American Chemical

Society, 2016, 138(1): 231-238. DOI: 10.1021/jacs.5b10295.

[10] Pan T, Li H, Huang X, et al. In situ probing of lithiation dynamics enabled by strain-sensing current collector[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(91): e78814. DOI: 10.1002/adfm.78814.

[11] Busson C, Blin M-A, Guichard P, et al. A primed current collector for high performance carbon-coated $LiFePO_4$ electrodes with no carbon additive[J]. Journal of Power Sources, 2019. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.018.

[12] Kuenzel M, Bresser D, Kim G-T, et al. Unveiling and amplifying the benefits of carbon-coated aluminum current collectors for sustainable $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathodes[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020. DOI: 10.1021/acsaem.9b01302.

[13] Onsrud M, Tezel A, Fotedar S, et al. Novel carbon coating on aluminum current collectors for lithium-ion batteries[J]. SN Applied Sciences, 2022. DOI: 10.1007/s42452-022-05103-y.

[14] Zhou Y-P, Wang H, Wang J-Y. Composite graphene-modified aluminum foil cathode current collectors for lithium-ion battery with enhanced mechanical and electrochemical performances[J]. Batteries & Supercaps, 2024. DOI: 10.1002/batt.202400028.

[15] Zhu X-B, Zhou S-G, Jiang X, et al. High-performances of $Li_4Ti_5O_{12}$ anodes for lithium-ion batteries via modifying the Cu current collector through magnetron sputtering amorphous carbon[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020: 154682. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154682.

[16] Oyakhire S T, Zhang W, Shin A, et al. Electrical resistance of the current collector controls lithium morphology[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 3986.

[17] Ci L, Ryu Z, Jin-Phillipp N Y, et al. Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum[J]. Acta Materialia, 2006, 54(20): 5367-5375. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.06.031

[18] Meister P, Qi X, Kloepsch R, et al. Anodic behavior of the aluminum current collector in imide-based electrolytes: influence of solvent, operating temperature, and native oxide-layer thickness[J]. ChemSusChem, 2017. DOI: 10.1002/cssc.201601636.

[19] Tebbe J L, Holder A M, Musgrave C B. Mechanisms of $LiCoO_2$ cathode degradation by reaction with HF and protection by thin oxide coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(43): 24265-24278. DOI: 10.1021/acsami.5b07887.

[20] Shi X, Zhang H, Zhang Y, et al. Corrosion and protection of aluminum current collector in lithium-ion batteries[J]. The Innovation Materials, 2023, 1(2): 100030.

Al/C Co-Sputtering Modification of Aluminum Foil Current Collectors

Wang yaowei[1], Meng yuxuan[2], Liu guoping[2], Zhang zhijia[2,3*]

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

Abstract: Aluminum foil is the standard current collector for $LiFePO_4$ (LFP) cathodes, yet its interfacial failure has long been treated as a processing issue rather than a scientific one. This review surveys the 2015–2025 literature along three lines: low-potential lithiation of Al and the instability associated with the AlLi phase transformation; the role of carbon coatings in regulating interfacial charge transport; and the oxidation of sputtered Al during electrode drying. Three points are made. First, over-discharging an LFP cell to 2.0 V does not by itself trigger AlLi formation — cell reversal and local potential overshoot are the dominant causes, and the boundary between them can be delimited by a potential threshold combined with a characteristic lithiation time. Second, the irreversibility widely reported for $Al-Li$ alloying is a mechanical consequence of transformation strain coupled with interfacial delamination, not a thermodynamic one. Third, because carbon-coating studies rely almost universally on binary coated/uncoated comparisons, they cannot separate electronic bridging from field uniformization. On this basis, we argue that the value of Al/C co-sputtering lies in its orthogonal tunability, and propose an "oxidation window" hypothesis: a dispersed $1-2$ nm AlO_x shell may deliver low contact resistance and high corrosion resistance simultaneously.

Keywords: $LiFePO_4$; aluminum current collector; Al/C co-sputtering; Al–Li alloying; alumina passivation layer

https://doi.org/10.68070/tvw1mz75