应用科技研究

2026 年 11 月 第 1 卷第 5 期

锂金属负极集流体界面调控

——AlO_x/Cu 界面的构筑与锂沉积行为

王泽洋 [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，分离膜材料全国重点实验室，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｜ 无负极锂金属电池首次充电时，正极释放的 Li^+ 直接在 Cu 集流体上沉积，Cu 表面化学、局部电阻和微观结构因而影响有限锂库存的利用。本文综述亲锂金属、金属氧化物、碳/聚合物涂层及三维集流体等策略，重点比较 Al_2O_3 /AlO_x修饰 Cu 在醚系、碳酸酯和固态聚合物电解质中的界面行为，分析涂层对有效成核位点、锂团簇生长及副反应的影响，归纳阻抗升高、缺陷演化和机械失效等问题及抑制思路；并从成本、工艺放大和能量密度等方面比较实用化瓶颈，提出工艺—结构—性能关联的验证方向。

关键词｜ 锂金属电池；铜集流体；AlO_x界面；锂成核；界面调控

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/

引言

金属锂具有约 3860 $mAh·g^{-1}$的理论比容量和−3.04 V（相对于标准氢电极）的电位，是高比能电池的重要负极候选[1−3]。无负极电池首次充电时正极释放的 Li^+ 直接在 Cu 上沉积, Cu 表面因而成为决定初始成核和有限锂库存利用率的关键界面[3,6]。

锂沉积/剥离伴随 SEI 反复生成、破裂与重构，持续消耗电解液和活性锂；沉积不均还会形成疏松或枝晶状结构，剥离时失去电子接触的残余锂转化为死锂，造成锂库存损失和循环衰减[4,5]。

Cu 兼具导电性、延展性和成熟的加工基础，但其晶面取向、表面氧化物/羟基、粗糙度及局部电阻会影响 Li^+ 还原、成核位置和后续生长；Cu 表面并非惰性支撑体，其初始状态直接参与有限锂库存的分配[6,7]。

现有改性策略包括亲锂金属、无机氧化物、碳/聚合物涂层和三维骨架[6,20−22]。Al_2O_3 /AlO_x可通过电子阻隔、界面反应和 Li^+ 传输调节锂沉积，其作用不能仅以“亲锂性”概括，还需考虑氧化物锂化及涂层完整性。

本文先讨论 Cu 表面状态与锂沉积的关系，再比较各类改性策略，重点梳理 Al_2O_3 /AlO_x修饰 Cu 在不同电解质中的研究，围绕电子传输、Li^+ 迁

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：王泽洋, 孟宇璇, 刘国平, 张志佳. 锂金属负极集流体界面调控——AlO_x/Cu 界面的构筑与锂沉积行为[J]. 应用科技研究, 2026, 1（5）: 238-250.

https://doi.org/10.68070/vfja7k68

移、界面锂化和沉积形貌分析机制，最后讨论 Al 沉积—空气热氧化路线的证据缺口。

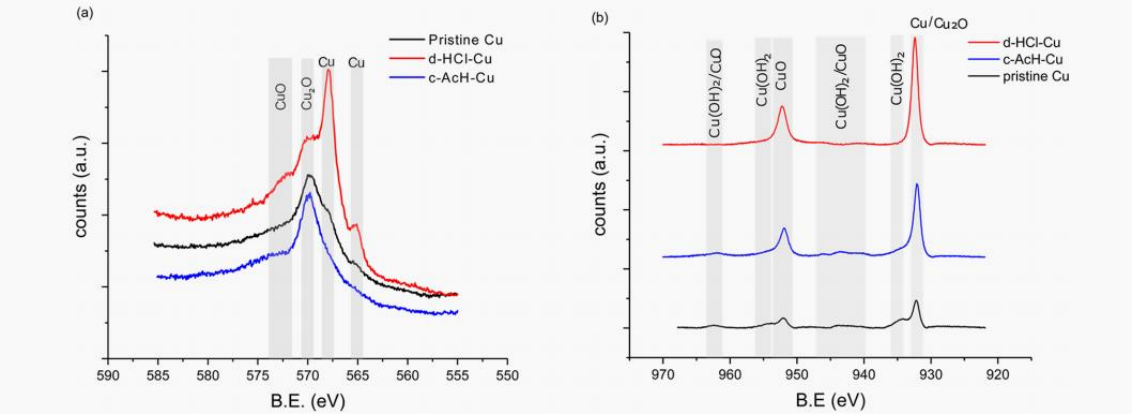
文献检索截至 2026 年 11 月，以 Web of Science、Scopus、中国知网和 Google Scholar 为平台，围绕“anode-free lithium metal batteries”“Cu current collector”“Al_2O_3 /AlO_x coating”“lithium nucleation”等关键词组合检索并追溯参考文献；优先选用涉及 Cu 集流体、报告界面改性或沉积/剥离行为且给出关键测试条件的原始研究，与 AlO_x/Cu 不直接对应的工作仅用于机制比较。

2 Cu 集流体表面性质与锂沉积行为

2.1 铜集流体的材料特征与界面状态

商业 Cu 箔为多晶材料，晶粒取向、晶界和加工起伏使表面成核条件存在差异；表面氧化物、羟基、污染物及局部电阻也会改变锂原子的稳定性和成核分布[7,10,11]。

储存或热处理后的 Cu 表面可能含 Cu_2O、CuO 及羟基物种。Menkin 等结合 XPS、ToF-SIMS、固体核磁和阻抗分析发现，铜氧化物及其还原产物参与初始界面反应并影响 SEI 演化，解释 Cu 表面信号时需考虑样品暴露史[10]。



未处理的 Cu(黑色)、d-HCl-Cu(红色)和 c-AcH-Cu(蓝色)的俄歇光谱(a)和 Cu 2p XPS 光谱(b)

图 1 不同处理铜箔的俄歇光谱与 Cu 2p XPS 谱[10]

Fig. 1 Auger spectra and Cu 2p XPS spectra of copper foils subjected to different treatments.

Huang 等指出，锂可沿晶界向 Cu 内部扩散并影响表面成核分布，其研究中预锂化减弱了该过程；分析沉积差异时应将表面形貌与晶粒取向、晶界分布结合[11]。

粗糙度改变真实接触面积、局部电场和 Li^+ 通量；微纳结构可提供沉积空间，但尖锐突起或凹坑也可能造成电流集中，需结合成核位置和循环后形貌评价。

2.2 锂成核过程与成核过电位

锂沉积经历 Li^+ 迁移与去溶剂化、界面电荷转移、锂原子形成及晶核长大；Cu/Li 界面能、表面状态、SEI 和局部电场共同影响非均相成核。

成核过电位通常由恒流沉积初期电压最低点与后续平台之差估算；不同研究的基线和取值区间不一，比较时需核对电流密度、面容量、参比方式及 iR 补偿。

成核过电位不能单独代表沉积质量：亲锂位点可降低成核势垒，高电阻氧化物则可能提高过电位、减少有效成核区域。Oyakhire 等在约 8 nm Al_2O_3 /Cu 上观察到较高过电位和稀疏大尺寸锂团簇，但循环可逆性仍较好[7]，故应同时评价成核位置、沉积尺度和剥离行为。

判断界面作用还需结合晶核密度与尺寸、沉积覆盖率、截面厚度及剥离后残余锂，将形貌与过电位、库仑效率对应，区分改性层影响的是初始成核、持续生长还是剥离。

2.3 锂沉积形貌、SEI演化与死锂形成

Cu 上的锂晶核随沉积长大并连接；局部电流或 Li^+ 供给不均时易形成疏松或枝晶状结构，增加电解液接触和副反应面积，促进 SEI 生成并消耗活性锂[1,4,7]。

SEI 的组成、厚度和传输性质存在空间差异。反复沉积/剥离使其破裂、重构并暴露新鲜锂，部分锂失去电子接触成为死锂；Fang 等提出的定量方法可区分非活性锂与 SEI 相关锂损失[4]。

沉积层连续性、与基底的电子接触及比表面积影响剥离回收；单张 SEM 图不足以判断可逆性，还应结合截面、剥离容量和残余锂。

无负极电池的锂库存由正极提供，初始副反应、持续电解液分解及未剥离锂都会消耗有限库存[2−4]；集流体改性需综合评价库仑效率、死锂、SEI 和循环后界面完整性。

https://doi.org/10.68070/vfja7k68

2.4 电解液对集流体界面行为的影响

电解液组成决定 Li^+ 溶剂化状态，也参与 Cu 表面膜和 SEI 形成；醚系、碳酸酯及固态聚合物电解质在溶剂化、还原稳定性和离子迁移方面存在差异，添加剂也会改变界面产物。

Oyakhire 等在含 $LiNO_3$ 的 LiTFSI/DOL-DME 醚系电解液中研究 ALD 氧化物修饰 Cu[7]，Counihan 等采用 PEO-LiTFSI 固态聚合物电解质[9]；两者界面环境不同，过电位和库仑效率不宜直接排序。

比较文献数据时需核对盐浓度、溶剂、添加剂、电解液用量、隔膜和温度等条件，否则性能差异不能简单归因于涂层。

3 铜集流体界面改性策略

3.1 亲锂金属与合金化界面

Au、Ag、Sn、Zn 和 Mg 等金属可通过合金化或增强 Li 吸附改变初始成核，其效果取决于改性层是颗粒、岛状层还是连续膜，以及亲锂位点的尺寸、间距和可接触程度。

Cho 等通过热蒸发在 Cu 上构筑 Ag 纳米颗粒，名义厚度约 3 nm，平均粒径约 11.4 nm。均匀分散的 Ag 位点提高成核密度并减小锂核尺寸；0.5 $mA·cm^{-2}$、1 $mAh·cm^{-2}$下库仑效率约 98.5%，循环达 100 圈[12]。

亲锂金属层需权衡负载质量、颗粒分散和合金化程度，额外集流体质量也应纳入评价。

3.2 金属氧化物及无机化合物界面

无机改性层包括 Al_2O_3、ZnO、SnO_x、Cu_2O 和 CuO 等，与锂接触后可能发生嵌锂、转化或合金化，改变界面组成及电子、Li^+ 传输。

Counihan 等在 PEO-LiTFSI 体系中检测到 Al_2O_3 部分锂化形成的 Li_yAlO_x 物种[9]；ZnO 可与锂反应形成 LiZn 和 Li_2O，产物及其分布会影响锂的沉积位置和界面传输。

Xia 等通过空气热处理在 Cu 表面生成 Cu_2O 纳米颗粒，其在沉积中转化为 Cu 和富 Li_2O 界面组分，并改善沉积均匀性与库仑效率[17]；因此空气热处理 Al/Cu 时需设置热处理裸 Cu 对照，以区分 AlO_x与 CuO_x的贡献。

氧化物层的作用受 Al/O 比例、晶态、羟基、孔隙、覆盖连续性、厚度和缺陷密度共同影响，电子阻隔、Li^+ 迁移阻力及锂化程度需结合判断。

3.3 碳材料、聚合物及人工界面层

碳材料可构建导电网络并调节表面微结构，含氧/氮官能团、孔隙和缺陷还会影响润湿、SEI 形成及沉积位置。

Chen 等制备还原氧化石墨烯/Cu_2O 复合界面，Cu_2O 提供界面活性位点，rGO 构成电子传输网络，研究观察到较均匀的锂沉积[13]。

聚合物涂层具有柔性，官能团和链段影响润湿与离子迁移；Sahalie 等将 Al_2O_3 与聚丙烯腈复合用于 Cu 改性，体现无机颗粒与聚合物骨架的协同设计[14]。

人工界面层需兼顾 Li^+ 通过、电子阻隔和机械稳定，并维持与 Cu 的附着；复合涂层可由不同组分分别承担传输、保护或成核功能。

3.4 三维多孔结构与集流体架构设计

三维多孔 Cu 通过内部空间容纳锂，并可能降低单位真实面积电流密度。Shi 等利用 Ga 诱导合金化—脱合金制备自支撑多孔 Cu，报道了较高半电池库仑效率和较长对称电池循环时间[24]。

Sun 等在三维 Cu 骨架中原位引入 CuO 和 SnO_2，利用孔隙容纳锂，并以氧化物调节成核位置[15]。

Kim 等在三维铜网内部引入 Au 纳米颗粒，观察到锂更倾向于在孔道底部沉积[16]；孔径、离子路径和亲锂位点分布共同决定空间利用率。

三维结构增加集流体质量和电极体积，也改变电解液占用；与二维薄膜路线相比设计目标不同，需从质量与体积利用率评价。

3.5 不同改性策略的比较

亲锂金属主要调节合金化和初始成核，氧化物影响电子/离子传输及界面转化，碳/聚合物侧重导电网络和润湿，三维骨架提供内部沉积空间；各策略的作用环节和结构代价不同。

横向比较应先统一电解液、电流密度、面容量、温度和电池构型，再结合过电位、形貌、库仑效率及阻抗判断改性层的作用阶段；AlO_x/Cu 还需区分氧化物、涂层电阻和热处理引起的 Cu 表面变化。见表 1。

表 1 铜集流体主要界面改性策略比较

Table 1. Comparison of major interfacial modification strategies for Cu current collectors.

改性策略	典型材料/结构	主要作用路径	功能优势	关键设计参数与权衡
亲锂金属/合金	Au、Ag、Sn、Zn、Mg 及其合金	合金化或增强 Li 吸附，提供成核位点	可降低局部成核势垒、提高成核均匀性	修饰量、空间分布、合金化程度与质量占比

续表 1 铜集流体主要界面改性策略比较
Table 1.（continue） Comparison of major interfacial modification strategies for Cu current collectors.

改性策略	典型材料/结构	主要作用路径	功能优势	关键设计参数与权衡
金属氧化物	Al_2O_3、ZnO、SnO_x、Cu_2O/CuO	电子/离子传输调节、锂化或转化反应	可调节成核位置、SEI 和沉积形貌	电子/离子传输、锂化程度、连续性与界面阻抗
碳材料	石墨烯、rGO、CNT、多孔碳	导电网络、表面结构和界面官能团调节	导电性好、结构可设计	导电网络、表面官能团、孔隙结构与界面副反应
聚合物/复合层	PAN、PVDF-HFP 及无机/聚合物复合层	调节润湿、离子通量并缓冲应力	柔性较好、可形成复合人工界面	Li^+ 传输、柔性、界面附着及循环机械稳定性
三维多孔集流体	多孔 Cu、Cu 网、泡沫 Cu	增加真实面积、降低局部电流密度、容纳锂	可提供内部沉积空间	孔道尺寸、内部沉积比例、质量/体积利用率
复合/分级界面	Al_2O_3-Au、rGO-Cu_2O/Cu 等	不同组分分担亲锂、导电和保护功能	可实现多功能协同	组分功能分工、层间结合与结构可控性

3.6 各类集流体改性策略的实用化瓶颈

从实验室走向电芯制造，改性集流体的评价需扩展至材料成本、单位面积负载、工艺节拍、面内均匀性和卷对卷兼容性。亲锂金属/合金层可调节初始成核，但贵金属增加成本和集流体质量，合金化还可能消耗有限锂库存；降低金属负载、控制颗粒分散有助于平衡成核效果与成本、能量密度[12,19]。

金属氧化物层组成和厚度可调，但 ALD 的沉积周期、真空设备和前驱体管理影响大面积生产节拍，PLD 更适于模型薄膜，放大效率有待评估[7−9]。AlO_x层过薄易留下贯通缺陷，过厚则提高界面阻抗和极化，沉积应力还可能诱发裂纹、脱粘；磁控溅射结合热氧化可与连续化工艺衔接，但需控制 Al 负载、氧化均匀性及膜层连续性。

碳材料和聚合物涂层可采用溶液涂布、喷涂或辊涂，具有一定成本优势，但碳层需避免过大的电解液接触面积和局部电流集中，聚合物层需兼顾 Li^+ 传输、溶胀稳定性和粘附性[13,14]。三维多孔集流体可提供内部沉积空间并降低局部电流密度，但增加非活性质量、占据电极体积并提高电解液需求，孔道深处锂的可逆剥离和孔结构保持需同步评价[15,16,24]。复合界面可分配亲锂、导电和保护功能，却增加层间结合和批次一致性控制难度[19−22]。主要瓶颈见表 2。

表 2 不同铜集流体改性策略的实用化瓶颈与优化方向
Table 2. Practicalization bottlenecks and optimization directions for Cu current-collector modification strategies.

改性策略	主要实用化瓶颈	性能影响	优化方向
亲锂金属/合金	Au、Ag 等贵金属成本较高；金属负载增加集流体质量；合金化程度及颗粒分布难以稳定控制	增加非活性质量；组分迁移或合金化可能消耗有限锂库存	降低负载量并提高分散均匀性；评估低成本合金组分；以全电池质量能量密度评价
金属氧化物/AlO_x	ALD/PLD 设备与工艺节拍限制面积放大；薄层连续性、针孔和厚度均匀性要求高	过薄易出现局部电子通道；过厚提高界面阻抗；锂沉积应力可能引发开裂或脱粘	优化厚度窗口和覆盖连续性；探索溅射/热氧化及连续化工艺；设计离子可通、电子受限的复合或梯度层
碳材料/聚合物	大面积涂布均匀性、溶剂/粘结剂管理及涂层附着需要控制	碳层可能增加电解液可接触面积；聚合物可能溶胀、老化或限制 Li^+ 传输	采用可放大的涂布工艺；调节孔隙和表面官能团；增强交联与界面附着并控制厚度
三维多孔集流体	骨架制备、孔径一致性和压实工艺复杂；孔道内部浸润与沉积均匀性难以保证	增加非活性质量和电极体积；提高电解液需求；深孔内锂可能难以完全剥离	采用轻质薄壁骨架和梯度孔结构；优化润湿与孔道连通；在全电池中同步核算质量/体积能量密度
复合/分级界面	多组分、多步骤制备增加成本；层间结合和批次一致性控制复杂	界面脱层或组分分布不均可能造成局部电流集中	减少工艺步骤；优先选择功能互补且工艺兼容的组分；验证长期附着和规模化重复性

https://doi.org/10.68070/vfja7k68

4 AlO_x/Cu 界面研究进展与作用机制

4.1 AlO_x材料特征及界面设计要点

Al_2O_3 电子电导率低且有一定化学、机械稳定性，可改变电子到达电解液侧的路径及锂的初始生长位置；其表现还取决于厚度、覆盖率、针孔、羟基和电解液。

Al_2O_3 指化学计量比明确的氧化铝，AlO_x适用于氧含量或化学计量比尚未确定的铝氧化物；若 XPS 仅确认 Al—O 键而未确定整体 Al/O 比例，使用 AlO_x更符合证据边界。

热氧化后的界面可能同时包含 AlO_x、CuO_x及成分渐变区域，并非简单两层结构，需结合 XPS 深度剖析、截面成像和元素分布确认 Al、O、Cu 的层向分布及涂层连续性。

AlO_x设计需同时控制电子可达区域、Li^+ 迁移路径和结构完整性；电子阻隔过强或离子阻力过高均会增加极化，关键在于两者平衡。

4.2 Al_2O_3/AlO_x修饰Cu的制备方法

Al_2O_3/Cu 常由 ALD 或 PLD 制备，也有无机/聚合物复合路线。ALD 便于控制厚度和覆盖，PLD 适合模型薄膜；不同工艺的缺陷、连续性和界面化学不同，性能差异不能只归因于材料名称。

另一条路线是在 Cu 上先沉积金属 Al，再经空气热处理形成 AlO_x/Cu：沉积步骤控制初始 Al 负载和面内分布，氧化步骤改变 Al 的化学态与层结构，可用于分析工艺变量对界面的影响。

初始 Al 沉积厚度不等于氧化后 AlO_x层厚度，氧进入薄膜并伴随体积变化、扩散和结构重排，因此应分别报告初始 Al 负载、氧化后厚度及 Al/O 组成。

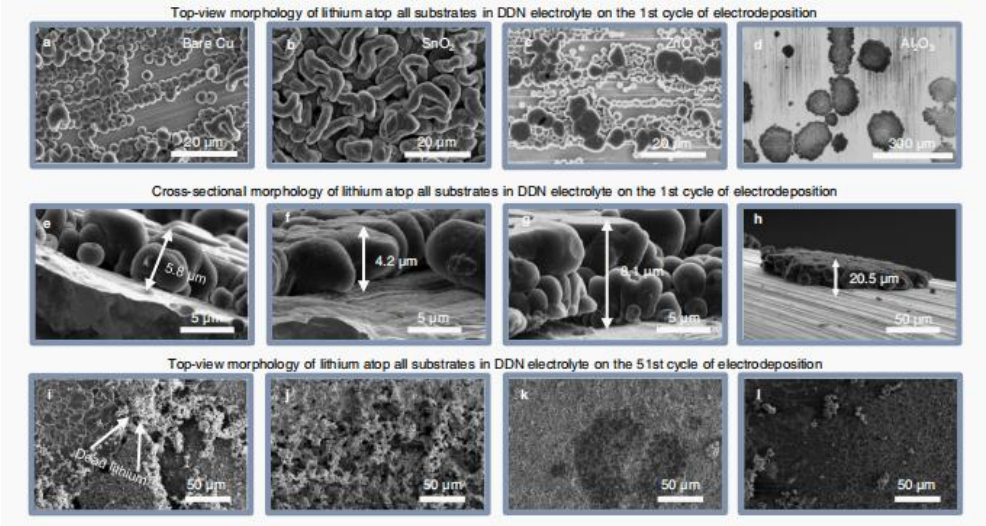
空气热氧化还受升温历程、样品位置、坩埚覆盖和氧气可达性影响；将热历程与 XPS 深度信息、截面结构对应，并设置热处理 Cu 对照，才能识别氧化层和基底变化。

4.3 ALD Al_2O_3/Cu：电阻调控与低比表面积锂沉积

Oyakhire 等于 2022 年采用 ALD 在 Cu 上制备 SnO_2、ZnO 和 Al_2O_3 薄膜，并比较薄膜电阻与锂沉积形貌[7]。导电性较高的修饰层上成核位点多、沉积比表面积大；Al_2O_3 电阻较高，有效成核位点减少，锂以稀疏大团簇生长，作者将其归因于电子传输受限及 Li^+ 向晶核附近迁移。

在 Oyakhire 等的醚系电解液和测试条件下，约 8 nm Al_2O_3 修饰 Cu 的平均成核过电位约 870 mV，裸 Cu 约 96 mV，修饰表面锂团簇直径可达约 150 μm[7]。Al_2O_3 并未降低成核驱动力，而是减少了可发生电子转移的区域，使锂由分散晶核转向少数大团簇，沉积尺度与横向生长方式随之改变。

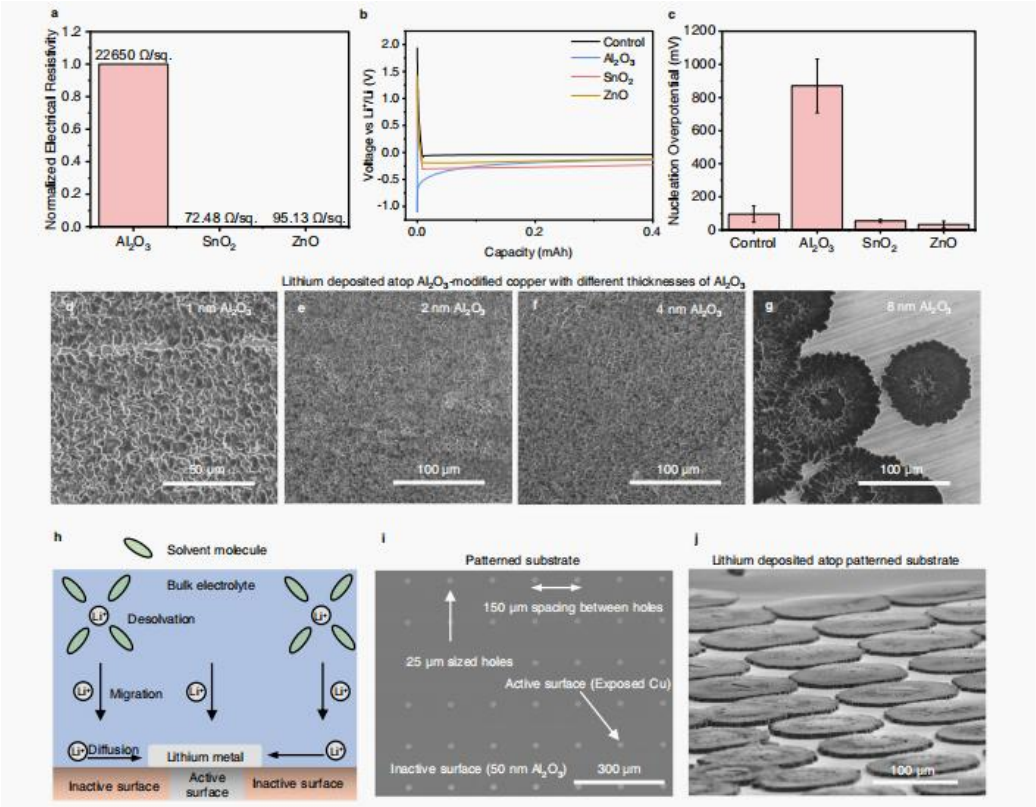
该研究提示 Al_2O_3 的评价应同时包括有效成核位点、锂团簇尺度和剥离可逆性[7]。



ALD 改性对锂形态的影响:(a-d)在 1 mA/cm^{-2} 下以 1 mAh/cm^{-2} 的电沉积容量进行第一次锂沉积循环后，分别在裸铜和用 SnO_2、ZnO 和 Al_2O_3 改性的铜上形成的锂沉积物的顶视图 SEM 图像。(e-h)在裸铜和用 SnO_2、ZnO 和 Al_2O_3 改性的铜上形成的锂沉积物的横截面 SEM 图像。分别在 1 mA/cm^{-2} 下进行第一次锂沉积循环后，电沉积容量为 1 mAh/cm^{-2}。(i-l)分别在裸铜和用 SnO_2、ZnO 和 Al_2O_3 改性的铜上形成的锂沉积物的俯视 SEM 图像，在以 1 mA/cm^{-2} 进行 50 次电化学循环之后的第 51 次锂沉积循环中，每个循环中的电沉积容量为 1 mAh/cm^{-2}。

图 2 裸 Cu 及 SnO_2、ZnO 和 Al_2O_3修饰 Cu 上锂沉积的表面与截面形貌[7]

Fig. 2 Top-view and cross-sectional morphologies of lithium deposited on bare Cu and Cu modified with SnO_2, ZnO, and Al_2O_3.



理解裸铜和用~8 nm ALD 膜改性的铜之间的固有差异。(a) ALD 改性的衬底的归一化电阻率。(b)电压曲线显示在 1 mA/cm^{-2} 和 1 mAh/cm^{-2} 下的锂沉积的第一循环（其中 x 轴绘制至 0.4mAh/cm^{-2} 以强调电压分布）在改性的铜。(c)在三个电池上以 1 mA/cm^{-2} 电镀在裸的和 ALD 改性的铜基底上的 1 mAh/cm^{-2} 锂的提取成核过电位的平均值，每个误差条表示与平均值的一个标准偏差。(d-g)在 1，2，4，和 8 nm 的 Al_2O_3 改性铜。

图 3 Al_2O_3修饰 Cu 的电阻、成核过电位、厚度效应及图案化界面沉积行为[7]

Fig. 3 Electrical resistance, nucleation overpotential, thickness effects, and lithium deposition behavior on patterned Al_2O_3-modified Cu.

4.4 PLD Al_2O_3/Cu：初始沉积形貌与剥离行为

Kakimi 等利用脉冲激光沉积（PLD）在铜箔表面制备 Al_2O_3 薄膜，并跟踪锂沉积初期及剥离过程[8]。沉积约 1 h 的样品厚约 15 nm，3 h 样品约 80 nm；与裸 Cu 相比，Al_2O_3 表面更易形成较大岛状锂团簇，随后扩展连接成较平整的二维结构。

在该研究的碳酸酯电解液和测试条件下，裸 Cu 成核过电位约 0.12 V，PLD 沉积 1 h 和 3 h 样品分别约 0.21 V 和 0.24 V；修饰样品库仑效率有所改善，1 h 样品更好[8]。作者认为电子供给和 Li^+ 表面扩散的变化促使锂先形成岛状团簇再向外扩展，膜厚与电化学结果的关系说明存在厚度窗口。

PLD 研究还分析了残余锂、SEI 厚度和库仑效率[8]。与 ALD 研究相似，Al_2O_3 会改变晶核尺寸及后续生长，但制备方法和电解液不同，性能数值应在各自条件下解读。

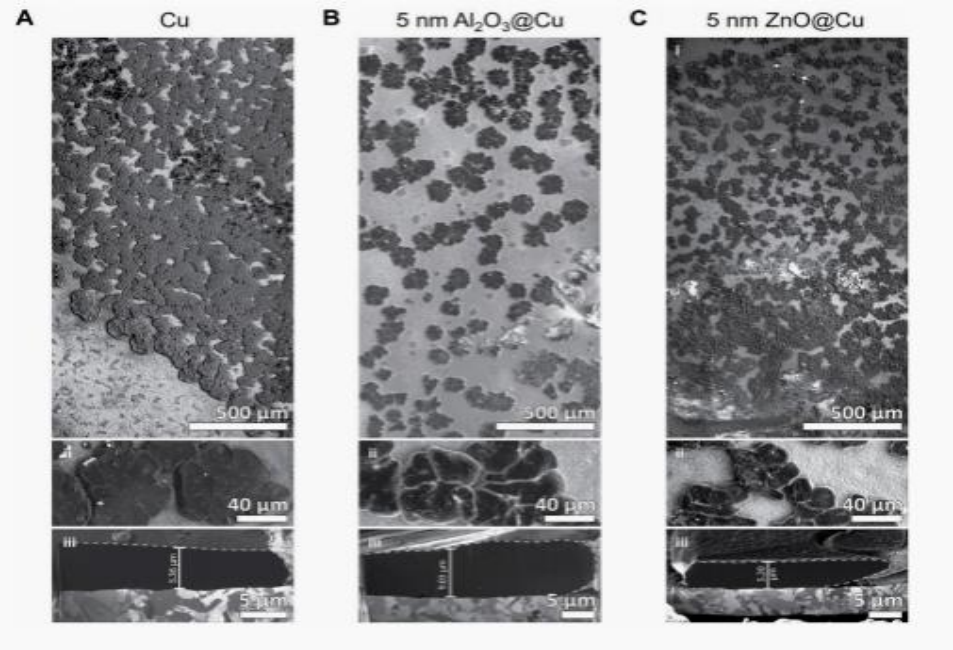
4.5 固态聚合物电解质中的Al_2O_3/Cu：界面反应与传输行为

Counihan 等在无负极固态聚合物电池中研究了 ALD 制备的 5—20 nm Al_2O_3 和 ZnO 涂层，电解质为 PEO-LiTFSI[9]。Al_2O_3 减少了部分 SEI 相关锂库存损失，但界面阻抗较高；其成核过电位约 220 mV，裸 Cu 约 35 mV，且裸 Cu 库仑效率更高[9]，反映界面保护与离子传输的权衡。

XPS 和 ToF-SIMS 分析显示，Al_2O_3 与金属锂接触后发生一定程度的锂化，形成 Li_yAlO_x 相关物种，锂的沉积位置还涉及涂层下方和缺陷区域[9]。这表明涂层在运行中并非保持原始状态，分析时需同时确认锂的沉积位置和涂层的化学转化。

液态醚系与 PEO-LiTFSI 体系的溶剂化、界面接触和离子传输路径不同，同一 Al_2O_3 薄膜的阻抗、成核和循环表现不宜直接排序。

https://doi.org/10.68070/vfja7k68



阳极界面的 SEM-FIB 成像。(A-C)镀在(A)Cu、(B)5 nm Al_2O_3@Cu 和(C)5 nm ZnO@Cu 电极上的 1 mAh/cm^{-2} 锂金属的 SEM 图像。不同的图表示 i）电极的大面积蒙太奇图像，ii）锂沉积物的更高放大率，和 iii）FIB 研磨的锂存款的横截面图像。

图 4 Cu、Al_2O_3@Cu 和 ZnO@Cu 电极上锂沉积的 SEM 及 FIB 截面图[9]

Fig. 4 SEM images and FIB cross-sectional images of lithium deposited on Cu, Al_2O_3@Cu, and ZnO@Cu electrodes

4.6 多孔氧化铝及复合界面体系

Anansuksawat 等在铜箔上制备纳米多孔氧化铝，将含 LiTFSI 的离子液体预浓缩在孔道中，形成高锂盐浓度的半固态界面层；该条件下 Li^+ 传输活化能和锂成核过电位均有所降低[18]。

多孔氧化铝通过孔道预浓缩锂盐，主要改变局部溶剂化环境和 Li^+ 传输；致密 AlO_x薄膜则更多涉及电子阻隔和覆盖连续性，两者不应混为一谈。

Choi 等采用 Al_2O_3 与 Au 构成双层保护涂层：Al_2O_3 起界面保护作用，Au 通过与锂合金化提供亲锂成核位点，分析该复合界面的沉积行为需同时考虑陶瓷层的保护和 Au 对成核的影响[19]。

4.7 面向高倍率沉积的Al_2O_3界面研究

快充时，集流体需在高电流密度下维持 Li^+ 供给和稳定沉积形貌。Sanroman Gutierrez 等于 2026 年报道了 ALD 制备的电阻型 Al_2O_3 薄膜，认为其将电子转移限制在局部低阻位置，改变 Li^+ 迁移和浓度分布，有利于锂横向生长；在最高约 20 mA·cm^{-2}的首圈沉积中仍观察到低比表面积锂沉积[23]。

在 5 mA·cm^{-2}充电条件下，Al_2O_3 修饰电极前 100 圈库仑效率总体高于裸 Cu，随后仍可继续循环[23]。对磁控溅射 Al 后空气热氧化制得的 AlO_x/Cu，可结合高电流密度下的沉积形貌，考察界面电阻、涂层连续性和 Li^+ 传输的作用。见表 3。

表 3 Al_2O_3/AlO_x修饰 Cu 代表性研究比较

Table 3. Comparison of representative studies on Al_2O_3/AlO_x-modified Cu.

研究体系	制备方法/电解质	主要发现	可提炼的机制认识
Oyakhire 等[7]，2022	ALD Al_2O_3/Cu；液态醚系电解液	高电阻 Al_2O_3调节有效成核位点，形成稀疏的大尺寸锂团簇；在特定醚系电解液中循环可逆性改善	揭示电子阻隔、有效成核位点与低比表面积沉积之间的关联
Kakimi 等[8]，2023	PLD Al_2O_3/Cu；$LiPF_6$ 碳酸酯电解液	观察到岛状锂团簇及后续二维扩展；在其测试条件下 Al_2O_3修饰样品 CE 改善	建立 PLD 薄膜制备条件、岛状锂核及后续横向生长之间的关联
Counihan 等[9]，2023	ALD Al_2O_3/Cu；PEO-LiTFSI 固态聚合物电解质	减少部分 SEI 形成相关锂库存损失，并观察到 Li_yAlO_x 及涂层下方/缺陷相关沉积	揭示固态聚合物体系中的界面锂化、离子传输与沉积位置关系

续表 3 Al_2O_3/AlO_x修饰 Cu 代表性研究比较

Table 3.（continue） Comparison of representative studies on Al_2O_3/AlO_x-modified Cu.

研究体系	制备方法/电解质	主要发现	可提炼的机制认识
Anansuksawat 等[18]，2024	纳米多孔 Al_2O_3/Cu；离子液体盐预浓缩	利用多孔 Al_2O_3孔道预浓缩锂盐，调节局部电解液组成和 Li^+ 传输	体现多孔氧化铝在局部电解液管理和锂盐预浓缩方面的功能
Choi 等[19]，2025	Al_2O_3-Au 金属/陶瓷复合界面	通过 Al_2O_3陶瓷层与亲锂 Au 层的功能分工调节锂沉积	展示金属—陶瓷复合界面中保护与亲锂成核的功能协同
Sanroman Gutierrez 等[23]，2026	ALD 电阻型 Al_2O_3/Cu；快充研究	报道高电流密度下电阻型 Al_2O_3对有效成核区域和低比表面积沉积的调节	为快充条件下电阻型界面调控锂沉积提供研究案例

4.8 AlO_x/Cu界面电子传递与锂成核生长机制

Al_2O_3 电子电导率较低, 完整覆盖区的电子传输受限，Oyakhire 等据此提出锂可能优先在针孔或局部低阻缺陷处成核，有效位点减少后锂团簇长大并沿界面扩展[7]。

Al_2O_3 接触金属锂后可能部分锂化形成 Li_yAlO_x；Counihan 等在 PEO-LiTFSI 体系中通过 XPS 识别相关物种，并观察到涂层下方及缺陷附近的锂沉积[9]。

Li^+ 还原为 Li^0必须获得来自 Cu 的电子。连续 Al_2O_3 /AlO_x层电子电导率低，限制电子向电解液侧供给，使可发生电荷转移的有效区域减少。沉积容量相同时，成核位点减少使单个晶核承担更高局部通量，而 Li^+ 可向已有晶核径向迁移，使锂由多点成核转向少数团簇的横向扩展，形成低比表面积沉积[7]。因此较高过电位并不必然对应较差沉积质量。

电子阻隔与 Li^+ 迁移并非彼此独立：涂层过薄或有针孔时，电子易集中通过局部低阻区域形成热点；过厚则限制 Li^+ 跨界面迁移，使阻抗和极化上升。Oyakhire 等发现 Al_2O_3 厚度显著影响成核过电位和沉积形貌[7]；Kakimi 等观察到锂直接沉积于氧化物表面，并提出非晶 Al_2O_3 中有限电子传输与 Li^+ 表面迁移共同参与岛状团簇形成[8]。实际电子通道由本征电导、缺陷和界面反应共同决定。

在固态聚合物电解质中，锂化生成的 Li_yAlO_x 可提高界面层 Li^+ 传输能力，但涂层仍保持电子绝缘，因而可能出现涂层下方沉积与缺陷处穿透并存。若下方锂生长的应力超过膜层/基底结合强度，涂层会脱粘或破裂；原有针孔和厚度不均也会造成电流集中[9]。可见关键不是单纯改变电阻，而是适度约束电子供给，同时保持 Li^+ 通量、结合强度和结构完整性。

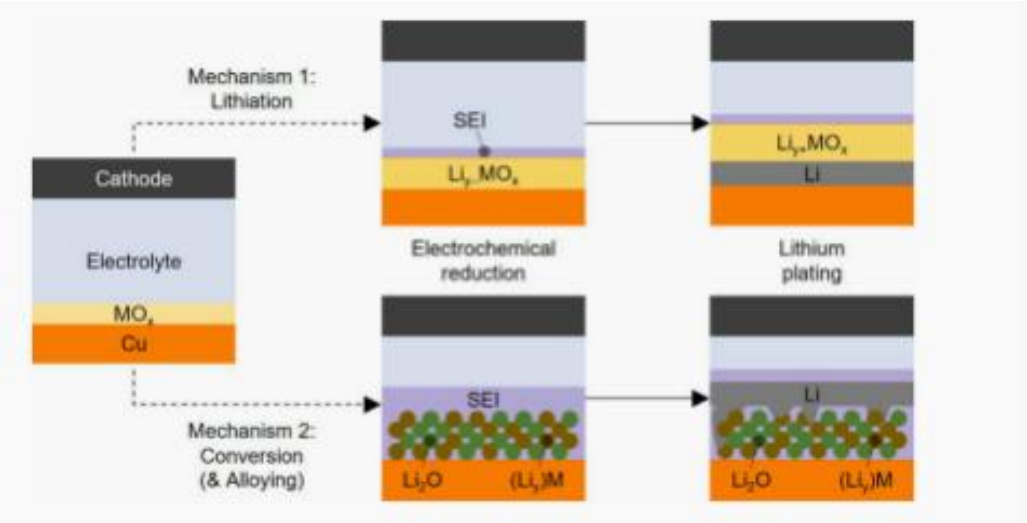


图 5 ALD 金属氧化物涂层与锂反应及锂沉积的两种可能机制[9]

Fig. 5 Proposed mechanisms of lithium plating with ALD metal-oxide coatings.

验证上述机制需将形貌、化学态和电化学响应对应起来：XPS/深度剖析辨析 Al、O、Cu 化学态及深度分布，SEM/EDS 和 FIB-TEM 定位沉积形貌与涂层完整性，EIS 与 Li||Cu 测试反映界面传输和沉积/剥离可逆性，各方法作用见表 4。

https://doi.org/10.68070/vfja7k68

表 4 AlO_x/Cu 界面研究的主要表征与评价方法

Table 4. Main characterization and evaluation methods for AlO_x/Cu interfaces.

表征/测试方法	主要对象	可获得信息	机制解析价值
XPS（Al 2p、O 1s、Cu 2p、Cu LMM）	表面及近表面化学态	Al 氧化态、氧物种、Cu 价态及 SEI 组分	识别 Al 氧化态、残余金属 Al 及 Cu 氧化物，解析界面反应
XPS 深度剖析	深度方向元素/化学态变化	Al/O/Cu 随刻蚀时间变化、可能的层状分布	解析 Al/O/Cu 深度分布与界面层次，结合刻蚀参数校正深度信息
SEM/EDS	表面沉积形貌与元素分布	锂覆盖率、团簇/枝晶形貌、元素空间分布	关联初始成核、持续生长及循环后沉积形貌
FIB-SEM/TEM	涂层和沉积层截面	薄膜厚度、连续性、界面结合及沉积位置	定位锂沉积区域并解析涂层连续性
AFM/轮廓仪	表面形貌	粗糙度、局部高度差	量化表面形貌及热处理引起的结构变化
四探针/EIS	电子电阻与界面阻抗	片电阻、溶液/界面阻抗变化	关联电子电阻、界面阻抗与 Li^+ 传输特征
Li||Cu 半电池	沉积/剥离可逆性	成核过电位、CE、循环寿命	综合评价锂沉积/剥离可逆性与循环稳定性

4.9 不同电解质体系下AlO_x涂层的失效机制与抑制策略

电解质不仅决定 Li^+ 溶剂化和去溶剂化，也影响 AlO_x表面的化学转化、界面膜组成及涂层的机械环境。Al_2O_3 修饰 Cu 在醚系、碳酸酯和固态聚合物电解质中的沉积形貌有一定共性，但阻抗、锂化程度和涂层完整性的差异使其失效路径不同[7−9]。

在液态醚系电解液中，Oyakhire 等采用 LiTFSI/DOL-DME 并添加 $LiNO_3$ 的体系，发现高电阻 Al_2O_3 减少有效成核位点并形成低比表面积锂团簇，类似形貌调控也在碳酸酯和氟化醚电解液中观察到[7]。但涂层不能将锂与电解液完全隔绝，沉积后 SEI 继续生成，团簇连接、局部缺陷及添加剂消耗均会削弱初始优势，该研究还指出循环衰减与 $LiNO_3$ 消耗有关[7]。抑制思路是优化覆盖率和厚度，避免过薄造成裸露 Cu 通道、过厚引起传输受限，并与锂盐、添加剂用量协同优化。

在碳酸酯电解液中，Kakimi 等使用 $LiPF_6$-EC/DEC 体系研究 PLD-Al_2O_3/Cu，观察到 Al_2O_3 表面先形成岛状锂团簇再向二维片状结构扩展，涂层降低了首圈 SEI 厚度并抑制部分副反应[8]。但锂沉积后仍与电解液接触，涂层只能降低副反应面积和电子供给，不能消除持续分解。优化方向包括控制厚度与连续性、促进致密可剥离的团簇形成，并结合添加剂调节 SEI；裂纹或脱粘应通过截面表征确认。

在 PEO-LiTFSI 固态聚合物电解质中，Al_2O_3 与锂发生自限性锂化形成 Li_yAlO_x，但修饰 Cu 仍表现出较高界面阻抗和成核过电位，库仑效率未优于裸 Cu[9]。ToF-SIMS 和截面分析显示，锂可在涂层下方沉积，也可能经针孔或循环中形成的新生缺陷穿过；下方锂生长的应力导致脱粘或破裂，局部厚度偏差则形成电流集中位置[9]。优化重点是降低 Li^+ 迁移阻力、提高涂层韧性与结合强度，并通过薄层/梯度层或离子导电复合层缓解应力，同时控制接触状态和堆叠压力。

综合来看，醚系液态体系需维持低比表面积沉积并延缓添加剂消耗，碳酸酯体系需兼顾 SEI 抑制与沉积后界面暴露，固态聚合物体系更突出离子传输、接触阻抗和机械完整性的平衡。因此 AlO_x涂层不存在脱离电解质环境的单一最优厚度或通用失效模型，各体系行为见表 5。

表 5 不同电解质体系下 AlO_x涂层的界面行为、潜在失效路径及抑制策略

Table 5. Interfacial behavior, potential failure pathways and mitigation strategies of AlO_x coatings in different electrolyte systems.

电解质体系	文献观察到的界面行为	主要失效路径/风险	抑制策略
液态醚系	高电阻 Al_2O_3减少有效成核位点并形成低比表面积锂团簇；性能受 $LiNO_3$等添加剂消耗影响[7]	锂沉积后仍与液态电解液接触，SEI 持续生成；循环中团簇连接、局部缺陷和添加剂消耗可能削弱形貌优势	优化涂层覆盖率与厚度；控制缺陷和局部电流；将涂层与锂盐/添加剂及电解液用量协同设计

续表 5 不同电解质体系下 AlO_x涂层的界面行为、潜在失效路径及抑制策略

Table 5.（continue） Interfacial behavior, potential failure pathways and mitigation strategies of AlO_x coatings in different electrolyte systems.

电解质体系	文献观察到的界面行为	主要失效路径/风险	抑制策略
碳酸酯	PLD-Al_2O_3可诱导岛状锂团簇及后续二维扩展，并降低首圈 SEI 厚度和部分电解液分解[8]	锂沉积于涂层表面后仍暴露于有机电解液，副反应不能完全消除；循环粗化或机械损伤可能增加反应面积	保持薄层连续性并降低沉积比表面积；结合电解液添加剂优化 SEI；通过循环前后截面分析确认裂纹和脱粘
固态聚合物（PEO-LiTFSI）	Al_2O_3部分锂化形成 Li_yAlO_x；出现较高界面阻抗，并观察到涂层下方及缺陷相关沉积[9]	Li^+ 传输受限导致极化；涂层下方锂生长产生应力，可能引起脱粘/破裂；针孔和厚度偏差导致电流集中	降低 Li^+ 迁移阻力；采用薄层、梯度层或离子导电复合层；提高涂层韧性与 Cu 附着，并优化固态接触和堆叠压力

5 研究证据的局限与 AlO_x/Cu 研究空白

5.1 不同研究间的可比性

现有 Al_2O_3/Cu 研究采用的电解液、电池构型和测试程序并不统一，电流密度、面容量、添加剂和温度等差异都会改变成核过电位、库仑效率和沉积形貌，文献数值不宜脱离条件直接排列优劣。

此外，Li||Cu 半电池、无负极全电池和固态电池的锂库存边界不同：Li||Cu 测试主要评价给定锂源下的沉积/剥离可逆性，无负极全电池更直接受正极有限锂库存约束。比较时应同时标明测试体系、循环协议和容量归一化口径。

不同研究对平行电池数量、误差范围和形貌统计的报告详略不一，单一电压曲线或单一视野 SEM 图不足以判断统计稳定性；后续宜报告重复次数和离散程度，并对多视野形貌定量分析。

5.2 机制解释的证据强度

现有研究已将涂层电阻、沉积形貌和循环行为联系起来，但“电子仅从针孔或低阻区域通过”“Li^+ 向既有晶核迁移”等解释仍需空间分辨证据；电阻测量与沉积形貌不能单独证明电子通道、离子通量与生长位置的因果关系。

氧化物与锂接触后可能锂化，涂层下方或缺陷附近也可能出现沉积。区分这些过程应将 XPS 化学态及深度信息、ToF-SIMS 分布、FIB-TEM 截面结构与循环阶段对应，并结合 EIS 和沉积/剥离数据判断界面反应是否伴随传输性质变化。

形貌证据建议在初始成核、目标面容量和剥离后设置取样点，对同一批样品开展表面与截面分析，避免将循环后终态形貌等同于初始成核机制，并辨别涂层开裂、界面脱粘和死锂形成的先后关系。

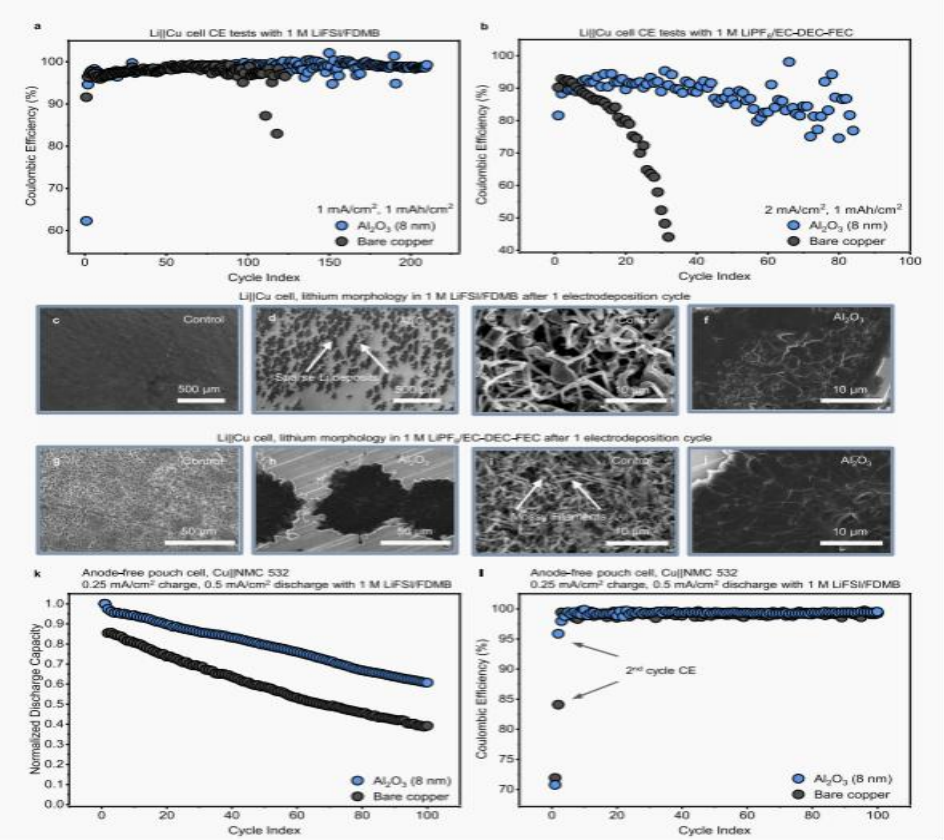
5.3 AlO_x/Cu工艺—结构—性能关联的具体空白

现有 Al_2O_3/Cu 研究主要采用 ALD 或 PLD 制备模型薄膜，其覆盖连续性、缺陷结构和界面化学与“先沉积 Al、再空气热氧化”的路线并不等同；初始 Al 沉积量也不能代表氧化后 AlO_x层的厚度或化学计量比。文献结论可用于提出机制假设，但不能替代对溅射—热氧化样品的结构确认。

该路线的核心空白在于：初始 Al 负载和氧化条件如何共同决定 Al/O 比例、残余金属 Al、CuO_x生成、界面过渡层、涂层连续性及厚度，这些结构变量又如何改变电子可达区域、Li^+ 迁移和沉积位置。目前尚缺少将工艺参数、深度化学态、截面结构与电化学响应在同一组样品中关联的研究。

因此后续研究不宜只以名义 Al 厚度或氧化温度描述样品，而应报告氧化后界面的组成和结构，区分 AlO_x层本身与热处理引起的 Cu 表面变化，并在确定 Al/O 比例和相结构前避免将非化学计量氧化物表述为化学计量 Al_2O_3。

https://doi.org/10.68070/vfja7k68



Al2O3 改性的铜基板提高了在不同类型电解质中的性能。(a)使用裸铜和 Al2O3 改性的 Li||Cu 电池在 FDMB 电解质中以 1 mA/cm-2 循环。(b)使用裸铜和 Al2O3 改性的 Li||Cu 电池在 EC/DEC/FEC 电解质中以 2 mA/cm-2 循环。(c-f)在裸铜和 Al2O3 改性的铜上在 FDMB 电解质中以 2 mA/cm-2 镀覆的 0.5mAh/cm-2 的锂在两个不同放大率下的顶视图 SEM 图像。(g-j)在 EC/DEC/FEC 电解质中以 2 mA/cm-2 镀覆的 0.5mAh/cm-2 的锂的顶视图 SEM 图像。(k)在裸铜和 Al2O3 改性铜上的 FEC 电解质在两个不同的放大倍数下。无阳极 Cu||NMC 532 软包电池的归一化放电容量在 0.25mA/cm-2（充电）和 0.5mA/cm-2(放电）下循环 100 次，裸 Cu 和 Al2O3 改性 Cu 的初始放电容量分别为 19.93 和 14.72mAh(I)图 k 中所示的电池的库仑效率。

图 6 Al_2O_3修饰 Cu 在不同电解液中的库仑效率及锂沉积形貌[7]

Fig. 6. Coulombic efficiency and lithium deposition morphologies on Al_2O_3-modified Cu in different electrolytes.

5.4 对照设计与验证路径

为判断各工艺步骤的贡献，可将原始 Cu、同条件热处理 Cu、未氧化 Al/Cu 及氧化后 AlO_x/Cu 对照：原始 Cu 提供基线，热处理 Cu 识别基底热氧化影响，Al/Cu 反映金属层作用，AlO_x/Cu 体现沉积与氧化共同形成的界面；各组应采用一致的电池组装和测试条件。

结构表征应覆盖 Al 2p、O 1s、Cu 2p 及 Cu LMM 化学态，结合深度剖析和截面成像确认元素分布、氧化层厚度与连续性；电化学方面将首圈成核过电位、沉积形貌、库仑效率、EIS 和剥离后残余锂对应起来，只有结构证据与性能变化相互印证，才能支持因果解释。

在统一电解液、电流密度和面容量的基础上，建议通过多电池重复及多视野形貌统计评估稳定性，并开展无负极全电池验证，把模型涂层的机制认识转化为针对溅射 Al—空气热氧化 AlO_x/Cu 的可检验问题。

6 结论

Cu 集流体的表面化学、局部电阻和微观结构共同影响锂的成核、沉积与剥离。Al_2O_3 /AlO_x可通过调节电子可达区域及界面反应改变有效成核位点，影响锂团簇尺度和后续生长，其作用同时受 Li^+ 传输、氧化物锂化和涂层完整性制约。

金属 Al 沉积后空气热氧化为 AlO_x/Cu 提供了分步调节界面组成与结构的途径，但初始 Al 负载、氧化热历程和 Cu 基底变化之间的关系仍需实验厘清。通过化学态与深度分布、截面结构、传输特性和电化学行为的对应分析，可建立工艺—结构—性能联系。不同电解质中的失效分别涉及液态体系 SEI 生成与添加剂消耗、碳酸酯体系沉积后界面再次暴

露，以及固态体系的高阻抗、缺陷穿透和机械脱粘；工程应用还需考虑成本、制备节拍、涂层一致性及能量密度。

参考文献

[1] LIN D C, LIU Y Y, CUI Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(3): 194-206. DOI:10.1038/nnano.2017.16.

[2] ALBERTUS P, BABINEC S, LITZELMAN S, et al. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries[J]. Nature Energy, 2018, 3: 16-21. DOI:10.1038/s41560-017-0047-2.

[3] QIAN J F, ADAMS B D, ZHENG J M, et al. Anode-free rechargeable lithium metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(39): 7094-7102. DOI:10.1002/adfm.201602353.

[4] FANG C, LI J, ZHANG M, et al. Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries[J]. Nature, 2019, 572(7770): 511-515. DOI:10.1038/s41586-019-1481-z.

[5] PELED E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—The solid electrolyte interphase model[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1979, 126(12): 2047-2051. DOI:10.1149/1.2128859.

[6] ZHOU B X, BONAKDARPOUR A, STOŠEVSKI I, et al. Modification of Cu current collectors for lithium metal batteries—A review[J]. Progress in Materials Science, 2022, 130: 100996. DOI:10.1016/j.pmatsci.2022.100996.

[7] OYAKHIRE S T, ZHANG W B, SHIN A, et al. Electrical resistance of the current collector controls lithium morphology[J]. Nature Communications, 2022, 13: 3986. DOI:10.1038/s41467-022-31507-w.

[8] KAKIMI T, MIYAKAWA S, TAMINATO S, et al. Mechanistic study of Al_2O_3 coating effects on lithium deposition and dissolution reaction[J]. RSC Advances, 2023, 13(14): 9142-9153. DOI:10.1039/D2RA08027C.

[9] COUNIHAN M J, KIM T, PATHAK R, et al. Insights into the reactivity and lithium plating mechanisms of ultra-thin metal oxide coatings for anode-free solid-state lithium metal batteries[J]. Frontiers in Batteries and Electrochemistry, 2023, 2: 1292622. DOI:10.3389/fbael.2023.1292622.

[10] MENKIN S, O'KEEFE C A, GUNNARSDÓTTIR A B, et al. Toward an understanding of SEI formation and lithium plating on copper in anode-free batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(30): 16719-16732. DOI:10.1021/acs.jpcc.1c03877.

[11] HUANG Y K, CHEN H, NYHOLM L. Influence of lithium diffusion into copper current collectors on lithium electrodeposition in anode-free lithium-metal batteries[J]. Small, 2023, 19(43): e2306829. DOI:10.1002/smll.202306829.

[12] CHO K Y, HONG S H, KWON J H, et al. Effects of a nanometrically formed lithiophilic silver@copper current collector on the electrochemical nucleation and growth behaviors of lithium metal anodes[J]. Applied Surface Science, 2021, 554: 149578. DOI:10.1016/j.apsusc.2021.149578.

[13] CHEN M X, CHENG L W, CHEN J C, et al. Facile and scalable modification of a Cu current collector toward uniform Li deposition of the Li metal anode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(3): 3681-3687. DOI:10.1021/acsami.9b20777.

[14] SAHALIE N A, WONDIMKUN Z T, SU W N. Multifunctional properties of Al_2O_3/polyacrylonitrile composite coating on Cu to suppress dendritic growth in anode-free Li-metal battery[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(8): 7666-7679. DOI:10.1021/acsaem.0c01080.

[15] SUN C Y, YANG Y H, BIAN X F, et al. Uniform deposition of Li-metal anodes guided by 3D current collectors with in situ modification of the lithiophilic matrix[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(41): 48691-48699. DOI:10.1021/acsami.1c13896.

[16] KIM S, KIM Y, NGUYEN C T, et al. Promoting lithium electrodeposition towards the bottom of 3-D copper meshes in lithium-based batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 472: 228495. DOI:10.1016/j.jpowsour.2020.228495.

[17] XIA H Y, WANG Y K, FU Z W. Growing cuprite nanoparticles on copper current collector toward uniform Li deposition for anode-free lithium batteries[J]. Applied Surface Science, 2023, 617: 156529. DOI:10.1016/j.apsusc.2023.156529.

[18] ANANSUKSAWAT N, SANGSANIT T, PREMPLUEM S, et al. Preconcentration of

lithium salt in nanoporous alumina on Cu foil as a concentrated lithium semi-solid layer for anode-free Li-metal batteries[J]. Chemical Communications, 2024, 60(97): 14380-14383. DOI:10.1039/D4CC03946G.

[19] CHOI J, LEE M H, HEO U S, et al. Lithophilic metal-ceramic: Achieving high durability in lithium-metal batteries via lithophilic metal-ceramic interface engineering[J]. Energy Storage Materials, 2025, 76: 104135. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104135.

[20] OYAKHIRE S T, BENT S F. Interfacial engineering of lithium metal anodes: what is left to uncover?[J]. Energy Advances, 2024, 3: 108-122. DOI:10.1039/D3YA00470H.

[21] ZHOU J Y, QIN J, ZHAN H. Copper current collector: The cornerstones of practical lithium metal and anode-free batteries[J]. ChemPhysChem, 2024, 25(8): e202400007. DOI:10.1002/cphc.202400007.

[22] WANG T Y, ZHAO D Y, LIANG K Y, et al. Li-current collector interface in lithium metal batteries[J]. Nano Research, 2024, 17(10): 8706-8728. DOI:10.1007/s12274-024-6853-5.

[23] SANROMAN GUTIERREZ K M, SHUCHI S B, OYAKHIRE S T, et al. Engineering the current collector interface by atomic layer deposition for fast charging of lithium metal batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2026, 9(15): 9875-9885. DOI:10.1021/acsaem.6c01199.

[24] SHI Y J, WANG Z B, GAO H, et al. A self-supported, three-dimensional porous copper film as a current collector for advanced lithium metal batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 1092-1098. DOI:10.1039/C8TA09384A.

Research Progress on Current Collector Interface Engineering for Lithium Metal Anodes: Construction of AlO_x/Cu Interfaces and Lithium Deposition Behavior

Wang Zeyang[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, Tianjina; 2. School of Electronics and Information Engineering, Tiangong University, Tianjin ; 3. Metal Materials Laboratory, Jiangsu Fuyuan Mustard New Materials Research Institute, Xuzhou Jiangsu

Abstract： In anode-free lithium-metal batteries, Li^+ released from the cathode deposits directly on the Cu current collector during the first charge, so the surface chemistry, local resistance and microstructure of Cu govern the utilization of the limited lithium inventory. This review summarizes lithiophilic metals, metal oxides, carbon/polymer coatings and three-dimensional current collectors, with emphasis on Al_2O_3/AlO_x-modified Cu in ether-based, carbonate and solid polymer electrolytes. The coupled roles of electron transfer and Li^+ transport in determining active nucleation sites, lithium-cluster growth and side reactions are discussed, together with electrolyte-dependent failure modes such as resistance growth, defect evolution and mechanical damage. Practical bottlenecks are compared in terms of cost, scalability, coating uniformity and energy density, and characterization strategies are proposed for correlating processing, interfacial structure and electrochemical behavior of AlO_x/Cu prepared by Al deposition and air oxidation.

Keywords： lithium metal batteries; copper current collector; AlO_x interface; lithium nucleation; interface engineering