

有色综述

引文格式:卢骏辉,黄友,戴嘉文,等. 有色金属功能化策略在无负极碱金属电池中的应用研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(3): 28-42.

LU Junhui, HUANG You, DAI Jiawen, et al. Non-ferrous metal functionalization strategies for anode-free alkali metal batteries[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(3): 28-42.

有色金属功能化策略在无负极碱金属电池中的应用研究

卢骏辉^{1,2}, 黄友^{1,2}, 戴嘉文^{1,2}, 王璘^{1,2}, 唐有根^{1,2}, 王海燕^{1,2}

(1. 化学电源湖南省重点实验室, 湖南长沙 410083; 2. 中南大学 化学化工学院, 湖南长沙 410083)

[摘要] 无负极碱金属电池(Anode-Free Alkali Metal Batteries, AFAMBs)具有高能量密度、低制造成本和简化结构特点,是极具潜力的下一代储能技术。然而,其负极侧因碱金属高反应活性引发的固态电解质界面(SEI)不稳定、枝晶生长、不可逆沉积及体积变化等问题,严重制约其循环寿命和商业化进程。针对这些问题,兼具优异导电性、良好机械性能及对碱金属诱导特性的有色金属,在构建负极侧功能化界面中发挥关键作用。本文重点阐述了相关策略与机制:通过 Au、In 等构建亲碱金属界面降低成核势垒,诱导均匀沉积;借助 Ru、Zn 等构筑原位/人工 SEI 增强界面稳定性,抑制副反应与枝晶生长;采用三维多孔骨架结构缓解体积应变,优化离子/电子传输;开发新型合金及复合集流体调控沉积行为,提升循环可逆性。进一步分析了有色金属在晶格匹配、电子结构调控等方面的深层机理。通过引入高界面亲和性的有色金属或重构晶面,可降低能垒并引导均匀成核,具有特定原子半径的金属可在碱金属沉积时原位合金化,生成适配的合金相,确保碱金属的可逆沉积。通过引入具备特定活性位点的金属纳米团簇、单原子配位键或异质结构,可调节集流体的局部电流密度,改善界面游离离子的传输动力学,均匀极化电场,抑制枝晶生长。该领域未来研究重点应加速开发低成本有色金属改性材料;开发绿色、简易且兼容现有产线的功能化技术;设计先进计算方法,预测有色金属改性集流体的界面演化路径,为设计高性能 AFAMBs 提供支撑。

[关键词] 无负极碱金属电池(AFAMBs); 有色金属; 负极侧集流体; 界面优化; 结构设计; 亲碱金属性; SEI 界面

[中图分类号] TM912.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2026)03-0028-15

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.03.004

[收稿日期] 2025-12-30 **[修订日期]** 2026-02-11

[录用日期] 2026-02-12 **[出版日期]** 2026-06-01

[第一作者] 卢骏辉(2002—), 广东广州人, 硕士, 主要研究方向为无负极钠金属电池。

[通信作者] 王海燕(1983—), 湖南涟源人, 博士, 教授, 主要研究方向为高比能长寿命钠电池。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(No. 22579191); 湖南省科技计划项目(No. 2017TP1001)。

0 引言

面对传统化石能源持续消耗所带来的能源枯竭与环境污染问题日益严峻的现状, 可再生能源技术的应用正在全球范围内迅速推广。作为 21 世纪关键能源技术之一, 高能量密度的可充电电池发挥着越来越重要的作用, 其中锂离子电池(LIBs)表现尤为突出^[1]。然而, 目前广泛采用的磷酸铁锂以及镍钴锰(NCM)三元正极材料的 LIBs 体系能量

密度普遍低于 $300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 难以满足电动汽车、无人机等先进电力设备对高能量密度日益增长的需求^[2]。在此背景下, 碱金属电池作为一种新型储能体系受到高度关注。其中, 锂金属负极因其高理论比容量 ($3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 以及低工作电位 (-3.04 V vs. 标准氢电极), 被誉为电池领域负极材料的“圣杯”^[3,4]。然而过量锂的使用, 不仅易于在充放电过程中与电解质发生副反应导致锂枝晶甚至“死锂”的形成, 还会显著降低电池整体能量密度, 制约实际应用价值^[5,6]。Genovese^[7]提出, 当锂金属过量十倍, 其质量和体积比容量将分别降低至 $351 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $187 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$, 甚至将低于商用石墨负极的性能水平 ($350 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $719 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$)。因此, 开发兼具高能量密度和实用性的新型电池体系, 已成为当前储能领域的重点研究方向。

AFAMBs (无负极碱金属电池) 凭借其独特的结构设计, 已成为下一代高能量密度电池体系的有力竞争者。该体系仅保留集流体作为碱金属沉积/剥离的基底, 完全去除了负极侧活性物质。在首次充电过程中, 碱金属离子从正极侧脱嵌并原位沉积在集流体表面^[8,9]。相较于传统离子电池和金属电池, 无负极设计显著减小了电池的质量和体积, 从而大幅提高了体系能量密度。同时, 由于正极材料作为唯一活性碱金属源, 不仅简化了电池制造工艺, 降低了成本, 也减少了材料浪费^[10]。因此, AFAMBs 在电动汽车及电网储能等领域展现出巨大的应用潜力。

目前, 无负极锂、钠、钾金属电池已成为研究热点, 但其实际应用仍面临枝晶生长、体积变化、副反应频发、沉积/剥离可逆性差以及固态电解质界面 (SEI) 不稳定等挑战^[11-13]。在 AFAMBs 体系中, 以铜、铝等有色金属箔材为基底的集流体因其高导电性、优异延展性和可调控的界面特性, 已成为无负极电池的核心组成部分, 其微观结构和界面性质直接影响碱金属的初始成核、后续生长行为以及电池循环稳定性。因此, 对集流体界面进行改性已成为实现高性能 AFAMBs 的关键路径。其中, 基于有色金属的基底箔材设计及其在集流体改性及 SEI 优化中的应用, 已成为提升 AFAMBs 性能的重要研究方向。迄今为止, 二维平面与三维结构化集流体的改性策略均高度依赖有色金属体系。现有文献多从集流体结构设计、电解质优化和 SEI 调控等角度综述无负极电池的进展, 然而针对不同有色金属及其

化合物在集流体改性中的具体作用机制和效果, 仍缺乏深入系统的总结。

在此背景下, 本文首先分析了 AFAMBs 的基本工作原理及面临的主要挑战, 进而系统综述了有色金属及其化合物在 AFAMBs 负极侧的最新研究进展与应用策略。围绕关键问题, 本文重点阐述了基于有色金属及其衍生物的集流体改性关键技术, 包括调控碱金属成核-生长行为以及利用表面涂层抑制枝晶生长等, 并阐明其对电池循环性能的作用机制。最后, 本文对 AFAMBs 的未来发展方向进行了展望, 有望推动该体系的研究与实用化进程。

1 无负极碱金属电池概述

1.1 工作原理

如图 1 所示, AFAMBs 作为一种创新的高能量密度储能体系, 其基本结构主要由负极集流体、隔膜、电解质、正极活性物质、正极集流体以及电池外壳组成。该体系的核心特征在于: 电池组装时负极侧无需预置任何活性材料 (如石墨、硬碳、碱金属片等), 仅保留铜/铝箔作为集流体基底。在首次充电过程中, 碱金属离子从正极材料中脱嵌, 经电解液迁移至负极集流体表面, 并在外电场作用下发生电化学还原反应, 沉积形成活性金属负极层。该过程在集流体表面原位构建电化学活性界面, 不仅避免了传统电池中过量金属的使用, 也使沉积金属的实际容量与正极的脱嵌容量严格匹配, 从而显著提升电池的能量密度^[14-16]。

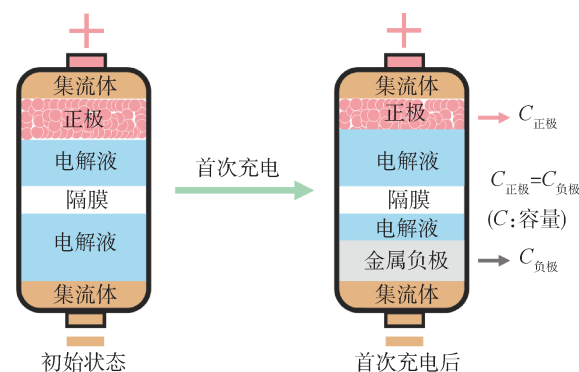


图1 无负极碱金属电池的配置以及正、负极理论容量之间的关系^[14]

Fig. 1 The anode-free metal battery configuration and the relationship between the theoretical capacities of the cathode and anode

1.2 主要挑战

1.2.1 碱金属高反应活性

碱金属具有较低的还原电位(锂、钠、钾金属分别对应为 -3.04 、 -2.71 、 -2.93 V vs. 标准氢电极)和较高的化学反应活性,当其在负极侧沉积时,会与电解液接触发生自发反应,原位生成SEI。理想的SEI膜可在物理上隔绝活性金属与电解液的直接接触,并提供电子绝缘特性,从而有效抑制界面副反应,实现电极界面的动力学钝化。然而,实际生成的SEI膜通常存在结构不均一、化学组分复杂及机械强度不足等问题。这种非均匀结构导致SEI膜中碱金属离子电导率分布不均,进而诱发金属的非均相成核与枝晶状生长。此外,在电化学循环过程中,SEI膜因体积变化与枝晶生成而不断破裂和再生,持续消耗活性金属和电解液,形成过厚SEI及多孔状电极结构。这一不可逆过程不仅加剧电极的结构劣化,还会显著提高极化过电位,并导致库仑效率持续下降,最终严重影响电池的循环寿命和安全性。

1.2.2 不均匀成核与枝晶生长

与传统金属电池中金属在同质表面沉积的行为不同,AFAMBs的碱金属需在异质集流体表面发生沉积行为。因此,集流体的材料特性对碱金属离子的成核过电位及后续沉积形貌具有关键的调控作用。以铜箔为例,碱金属(锂、钠、钾)在其表面表现出较高的成核过电位^[17-19],导致初始成核位点密度较低。这种受限成核过程促使金属沉积集中于有限的活性位点,进而通过尖端效应加剧局部电场集中,加速枝晶状沉积物的形成^[20,21]。此类枝晶结构在反复沉积/剥离过程中易于从根部断裂,形成与集流体失去电接触的“死金属”,丧失原本的电化学活性,从而造成电池不可逆的容量衰减。

1.2.3 负极侧体积应变

由于AFAMBs在初始状态下不存在主体活性物质,其电化学循环过程中的金属沉积/剥离行为会导致集流体界面发生巨大的体积波动^[22]。伴随这一过程将产生周期性机械应力,使金属表面的SEI不断发生破裂。新暴露的活性金属将与电解液进一步反应,重新生成SEI。这种持续的破裂-再生行为将迅速消耗有限的活性金属与电解液,导致电池内容量迅速衰减,并引起库仑效率下降和循环性能的

急剧恶化。

1.3 文献计量分析

近年来,AFAMBs研究热度持续攀升,学界和产业界致力于开发高比能无负极电池。图2统计了近年来AFAMBs的相关研究文献的发表数量,以反映该领域的研究热度。由图所示,2015—2025年,AFAMBs领域的学术产出数量呈显著上升趋势。在初始三年中,年均发表文献数量低于10篇。随后在2018年迎来转折,发文量显著增加,于2024年达到峰值250篇。2025年的发文量略显降低,是由于数据收集截止于年中所致,预计仍可超越往年水平。这一总体增长趋势表明了AFAMBs在提升电池能量密度方面具有重要战略意义。图3表明AFAMBs相关文献主要集中在研究集流体、电解液、SEI等电池的核心组件与关键成分。通过调控碱金属离子成核行为和诱导生成均匀沉积形貌,可有效提高AFAMBs电化性能。以上关键词为了解AFAMBs当前研究重点和未来发展方向提供重要线索。

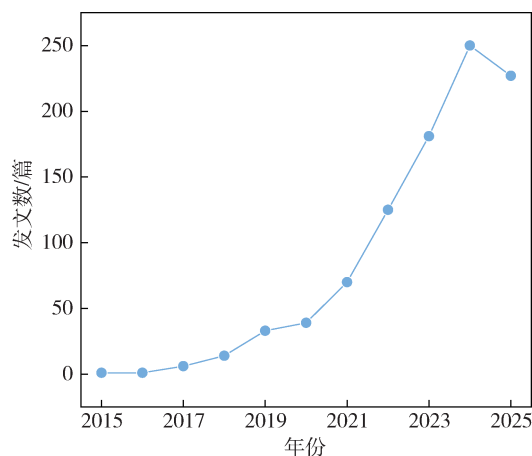


图2 2015—2025年无负极碱金属电池相关文献发表数

Fig. 2 The number of papers related to AFAMBs from 2015 to 2025

2 基于有色金属应用的改性策略

为攻克AFAMBs中碱金属高反应活性和枝晶生长等关键挑战,研究者们开展了广泛而深入的探索。铜(Cu)与铝(Al)因其高导电性、低廉成本、优良延展性与机械强度,已成为目前电池集流体的主流基底材料,承担着电子收集传导与活性物质支撑

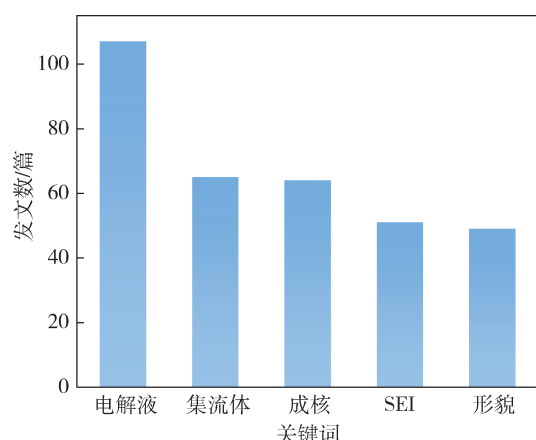


图3 无负极碱金属电池相关文献高频关键词

Fig. 3 High frequency keywords in papers related to AFAMBs

的关键功能^[23]。然而,传统集流体的表面形貌不均,且与碱金属之间的结合能较低,导致金属成核过电位较高而难以沉积,并阻碍连续、致密SEI的形成^[24]。针对不均匀成核、枝晶生长及界面副反应等问题,当前研究主要聚焦于集流体界面改性与结构设计两大策略。通过引入对碱金属具有高亲和性的有色金属材料到负极侧,可以从热力学和动力学两个层面协同调控沉积行为:一方面降低成核势垒,削弱枝晶形成的驱动力;另一方面抑制电解液持续分解与SEI过度生长,从而引导均匀、稳定的金属沉积,提升电池的可行性与循环寿命。

2.1 负极侧界面优化策略

2.1.1 亲碱金属界面调控

在AFAMBs的研究中,集流体表面对所沉积金属的亲合性可调控离子沉积行为^[25]。因此,通过引入对碱金属具有高亲和性的有色金属材料对传统集流体进行表面修饰,或者开发可替代传统铜铝箔的有色金属箔材作为新型集流体,已成为提升AFAMBs电化学性能的重要技术路径。Viswanathan等^[26]基于密度泛函理论,系统计算锂在多种有色金属(Ti、V、Ni)及合金(Li-M, M=Zn、Ga、Pb、Cd等)上的成核过电位及扩散活化能。这凸显了有色金属在优化沉积行为方面的潜力,为设计高比能和高倍率性能的AFAMBs提供了理论基础。Son等^[27]使用压延-涂布工艺,将金(Au)箔覆盖于铜网(CM)集流体表面,经压延处理后成功制备Au@CM复合集流体(图4(a))。该方法有效克服了铜箔表面过于光滑导致的金属层粘附性差的问题,实现了金箔与多

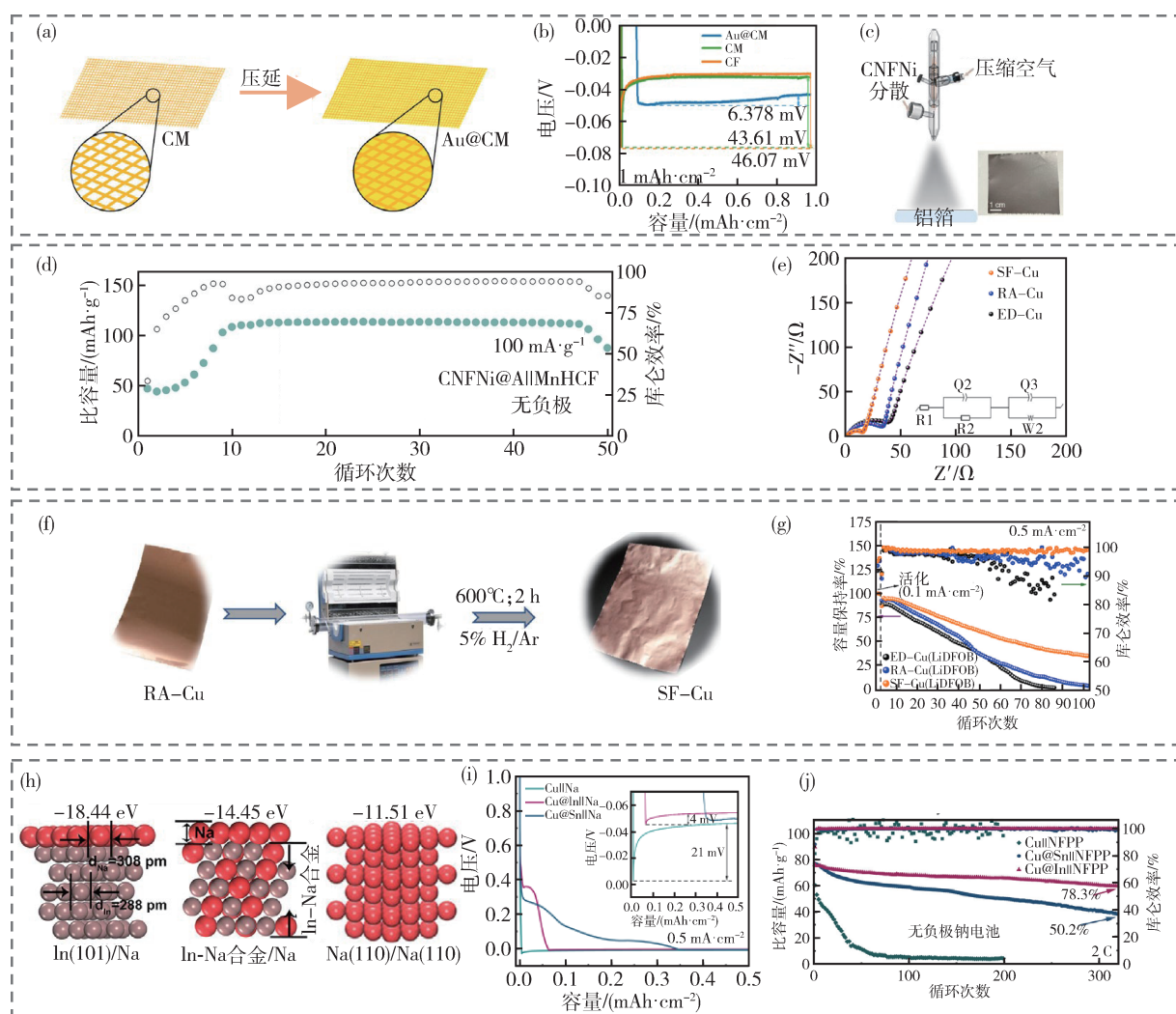
孔铜网基底之间稳定且均匀的复合界面。测试结果表明,在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,Au@CM的成核过电位仅为 6.378 mV ,显著低于铜网(43.61 mV)和铜箔(46.07 mV)(图4(b))。由式(1)可知,引入高亲和性有色金属Au,可降低成核势垒,有效增大晶粒尺寸并减少成核位点,促进致密和平整的沉积金属层形成。

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v + zF\eta} \quad (1)$$

式中: r^* 为临界晶核半径; γ 为表面能; ΔG_v 为体积吉布斯自由能变; z 为电荷数; F 为法拉第常数; η 为过电势。

有色金属镍(Ni)作为高效的亲钾界面材料,在提升无负极钾金属电池性能方面展现出显著潜力。Zhang等^[28]通过喷雾法将镍修饰的碳纳米纤维(CNFNi)喷涂于Al集流体表面(CNFNi@Al)(图4(c))。在不同电流密度下,该改性涂层可为钾金属沉积提供更丰富的成核位点,引导可控均匀的成核与生长过程,促进形成连贯的钾金属沉积层。以锰基普鲁士蓝(MnHCF)为正极组装的无负极全电池在 4.4 V 的工作电压、 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下可稳定运行50次循环(图4(d))。值得注意的是,循环初期的容量波动源于沉积过程中形成的脆性SEI发生破裂,部分被SEI隔绝的“死钾”得到活化并参与电化学反应,提升了全电池容量。

如上所述,亲碱金属涂层能有效改善界面沉积行为,是目前主要的研究方向,但该策略高昂的成本与复杂的工艺阻碍了实用化进程,降低了AFAMBs的能量密度优势。Yang团队^[29]使用高机械强度的压延铜箔(RA-Cu)为基底,通过高温退火诱导晶相重组与转换(图4(f)),令Cu(111)与(220)晶面峰消失,暴露高能(200)晶面,制备得单晶面铜箔(SF-Cu)。晶面重构伴随着晶粒增大、晶界减小,电池内部阻抗也随之减小。从Nyquist图中可知,Li||SF-Cu电池具有较低的内部阻抗 R_{int} : 16.3Ω (10次循环)和 29.51Ω (50次循环)(图4(e))。此外,集流体润湿性也得到一定改善。与电解铜箔(ED-Cu)和RA-Cu相比,SF-Cu的接触角较低,表明其对电解质的表面斥力显著降低。SF-Cu||LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂全电池在65次循环后保持了50.14%的初始容量,98.95%的锂库存保留率^[30],对应每次循环平均1%的活性锂损失,显著优于ED-Cu和RA-Cu体系(图4



(a) Au@CM 集流体制作工艺示意图; (b) Au@CM 合金化反应的电压曲线^[27]; (c) 喷雾法制备 CNF/Ni@Al 集流体工艺示意图; (d) MnHCF 无负极全电池循环性能^[28]; (e) 不同铜箔组装的半电池循环 10 圈后的 Nyquist 图; (f) 铜箔表面重构示意图; (g) 不同铜箔集流体的循环性能对比图^[29]; (h) In(101) 晶面、Na-In 合金和 Na(110) 晶面上钠层的结合能; (i) Cu || Na, Cu @ In || Na 和 Cu @ Sn || Na 半电池的首圈电压-容量曲线; (j) Cu @ In 和 Cu @ Sn || NFPP 软包电池在 2 C 倍率下的长循环性能^[31]

图 4 亲碱金属界面调控策略

Fig. 4 Strategies for alkaliphilic interfaces

(g))。该策略聚焦有色金属铜的本征晶体特性,规避了金属涂层技术瓶颈,为 AFAMBs 开发注入关键推动力。

有色金属铜(In)的晶格适配策略为解决无负极钠金属电池“死钠”难题提供了解决思路。Xie 等^[31]揭示了基底与钠之间晶格失配(Cu(111) v. s. Na(110))和弱晶格力是“死钠”产生的根本原因,通过采用磁控溅射技术,在糙面铜箔上构建了 In 镀层(Cu@In)。这展现出了良好的晶格适配机制:In 纳米颗粒以(101)晶面主导。在与沉积钠发生合金反应之后,生成 $\text{In}_{27}\text{Na}_{15}$ 固溶体。该固溶体主要的

(393)晶面与 In(101)晶面高度匹配,其所含钠原子能与铜的晶格格位可逆置换,显著改善晶格之间的相互作用,提升配位空间结构的稳定性,从而有效缓解界面处体积膨胀,促进钠的均匀沉积与可逆剥离。由于钠与铜的原子半径相近(154 pm vs. 144 pm),晶体间存在强相互作用与良好的晶格匹配。密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算进一步表明,钠在铜或钠铜合金表面展现出比钠更显著的外延生长趋势。钠在 In(101)与钠铜合金结合能低于其在 Na(110)面的结合能(图 4(h))。该计算结果与 Cu@In 集流体表现出的最低成核过电

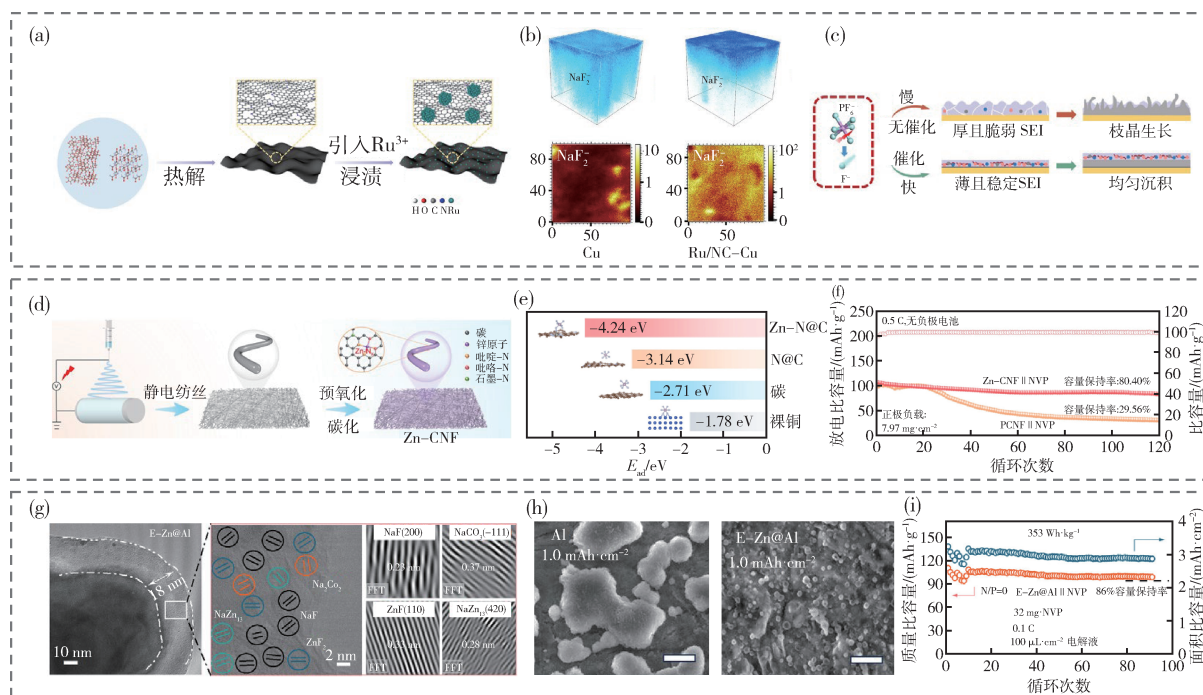
势相符(图4(i))。该策略不仅凭借有色金属钢的亲钠性优化界面沉积行为,同时又从晶格适配性入手,在钠与改性集流体表面实现稳定的晶格连接,在根本上提高钠金属沉积/剥离的可逆性。实验结果表明,Cu@In || $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.91}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{NFPP})$ 组装的软包电池在2C条件下循环320次后容量保持率达78.3%,较糙面铜箔提升约5倍,为AFAMBs设计提供了晶格尺度视角(图4(j))。

2.1.2 原位SEI层构建

除了集流体的亲碱金属设计之外,负极侧的界面离子电导率同样显著影响金属沉积行为。因此,在负极侧构建结构稳定的SEI被认为是提升无负极电池性能的关键界面工程策略。传统电解液与金属界面钝化形成的原生SEI通常难以满足高可逆性的要求,而基于有色金属修饰所构建的SEI应具备以下特征:①良好的化学与电化学稳定性及电子绝缘性,以有效抑制电解质的持续分解和活性物质的不可逆消耗;②高离子电导率,以促进离子的均匀分布、快速迁移和均匀沉积;③优异的机械强度和韧性,以耐受循环过程中枝晶穿刺和体积变化^[32]。

通过协同优化界面处的电荷传输与机械屏障等功能,此类基于有色金属的界面工程策略为无负极体系的性能提升提供了有效途径。

有色金属钌(Ru)的界面催化工程为AFAMBs构建了先进的SEI调控路径。Sun等^[33]采用浸渍热解法在铜箔上构建Ru团簇氮掺杂碳(Ru/NC)(图5(a)),合成改性集流体(Ru/NC-Cu)。Ru/NC通过界面催化原位生成富含 NaF_2^- 组分,具有高机械强度与低厚度的均匀SEI。由图5(b)可知,改性集流体的钠沉积区域显示出强的 NaF_2^- 信号,而铜集流体表面的信号强度显著降低。这表明Ru/NC催化剂加快 NaPF_6 的分解,促进形成致密的无机SEI。该屏障能有效阻止电解质和电极界面副反应,同时抑制SEI的过度增厚,形成超薄SEI。而 NaPF_6 在裸铜箔上分解产生疏松的无机层,难以阻止电解质持续分解,产生厚且不均的脆性SEI(图5(c))。Ru/NC-Cu || $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NVP})$ 全电池在0.5 C倍率下的初始库仑效率为90.75%,循环100次后容量保持率高达98.1%。而Cu集流体在10次循环后伴随着容量的快速衰减,出现了界面失效现象。



(a) Ru/NC 合成路线示意图; (b) NaF_2^- 在 Cu 和 Ru/NC-Cu 集流体的 3D 与 2D 的飞行时间二次离子质谱图; (c) SEI 形成机制示意图^[33]; (d) Zn-CNF 集流体制作工艺示意图; (e) PF_6^- 在不同基底上吸附能的理论计算; (f) 0.5 C 倍率下 PCNF || NVP 和 Zn-CNF || NVP 无负极全电池性能图^[34]; (g) E-Zn @ Al 集流体 SEI 及其组成示意图; (h) E-Zn @ Al 和 Al 的 Na 沉积 SEM 图; (i) E-Zn @ Al || NVP 在 0.1 C 倍率下的循环稳定性^[35]

图5 原位SEI构建策略

Fig. 5 Strategies for *in-situ* SEI

除界面催化工程外,通过活性位点调控集流体表面电子结构也是促进稳定SEI形成的有效策略。Fang团队^[34]采用静电纺丝和碳化技术引入金属有机框架(MOF)构建了Zn-N_x键,制得Zn-CNF集流体(图5(d))。该集流体表面平坦均匀,表现出优异的柔韧性。从微观形貌可知,其呈均匀的纤维状结构,并且MOF颗粒在纤维中均匀分布。DFT计算表明,Zn-N_x@C对PF₆⁻的吸附能最大(-4.24 eV),且Zn-N_x键可促进钠盐解离,提高游离Na⁺浓度,改善离子传输动力学(图5(e))。得益于集流体的电子结构调控,Zn-CNF集流体表面可诱导形成富含NaF的无机SEI,其中NaF含量可达77.61%,远高于裸铜和聚丙烯腈基电纺纳米纤维(PCNF)集流体。由高分辨率透射电镜(HR-TEM)可知,Zn-CNF界面处的SEI薄且均匀(7 nm),而PCNF集流体的SEI则较厚(27.2 nm)。这表明Zn-CNF可有效限制电解液分解,且SEI具有较低的Na⁺迁移能垒,有利于优化钠成核沉积行为。为了验证其实用性,研究者组装Zn-CNF || NVP全电池进行测试,其在0.5 C的倍率下展现出95.8%的高首次库伦效率(CE),循环120圈的平均CE高达99.2%,循环后的容量保持率为82.5%(图5(f)),这充分展现出电子调控策略形成稳定SEI的可行性。

除了普通SEI之外,高熵SEI通过增加成分多样性,提高SEI离子输运通量和结构稳定性,同样应用于AFAMs界面设计中。Chen等^[35]通过“卷对卷化学镀”工艺在铝箔上实现有序的锌花基底(E-Zn@Al)。冷冻透射电镜(cryo-TEM)显示,高熵SEI层主要由无机成分组成(图5(g)),包括NaF(200)、Na₂CO₃(111)、ZnF₂(100)和NaZn₁₃(400)。通过观察扫描电子显微镜(SEM)拍摄的沉积形貌可知,对于铝箔基底,由于SEI的不均匀钠通量与钠倾向沉积的高能晶界生长,在低沉积面容量(1.0 mAh·cm⁻²)条件下,钠核在基底上呈稀疏岛状分布。而高沉积面容量下,沉积层会出现许多裂痕。对于E-Zn@Al基底,球形钠在其表面均匀致密分布(图5(h))。这一发现表明,具有低离子扩散屏障的SEI可促进均匀的Na⁺通量,且锌花基底可作为成核位点。进一步的钠沉积导致球形钠核逐渐扩散,形成光滑的钠层。E-Zn@Al || NVP全电池(超高载量为32 mg·cm⁻²) 在0.1 C下表现出103 mAh·g⁻¹的可逆容量,90个循环后容量保持率为86%,提供353 Wh·kg⁻¹的质量能

量密度(图5(i))。

2.1.3 人工SEI层设计

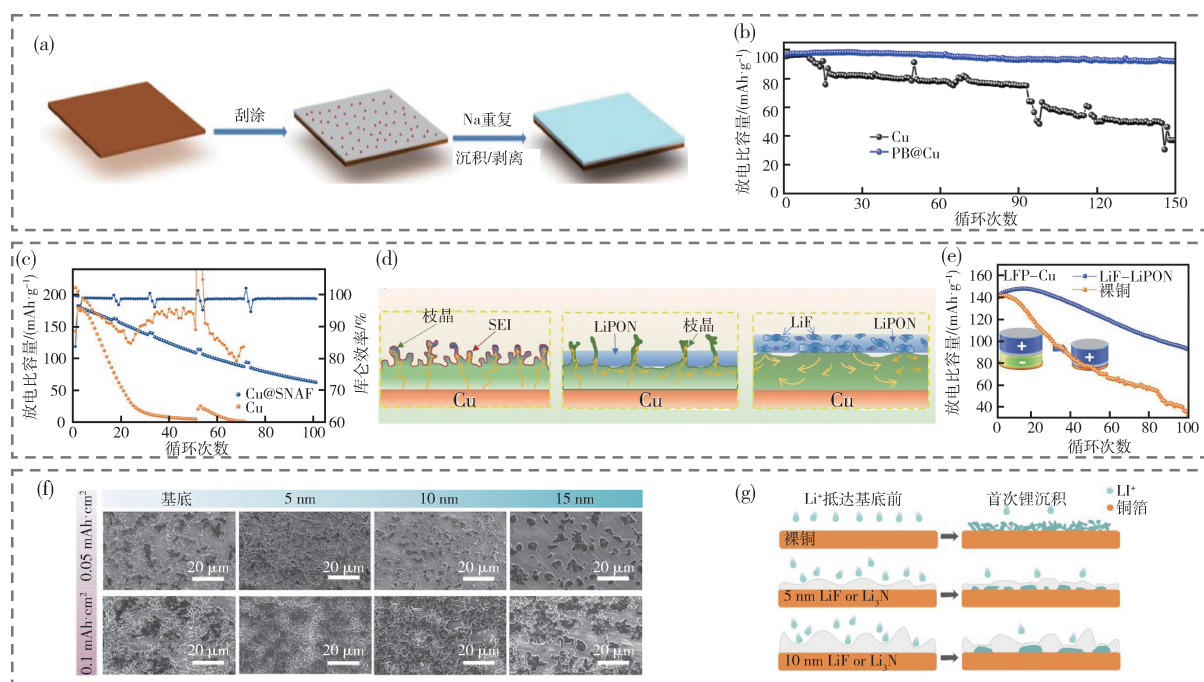
相较于原位生成的SEI层,人工SEI层具有制备方法灵活可控和结构可精确设计的显著优势。研究人员可根据电极界面的特性,设计具有针对性的功能保护层。Li等^[36]使用刮涂法将有色金属铋(Bi)与PVDF涂覆在铜箔上,形成了复合人工SEI(PB@Cu)(图6(a))。当无负极电池首次充电时,Bi与Na发生合金化反应,生成高离子传导率的Na₃Bi合金。这增加了SEI的杨氏模量与机械强度,可作为钠快离子导体,为钠离子提供转运通道。同时PVDF柔性复合膜可以缓解体积变化,并诱导富含NaF的SEI形成,强化界面稳定性。PB@Cu || NVP全电池在1 C倍率下循环150次后仍保留95.1%的高容量保持率(图6(b))。

传统无机SEI在循环中易因体积变化而发生破裂或脱落,导致界面保护功能失效。相比之下,无机-高分子复合材料兼具了无机材料的高离子电导率与高分子材料的柔韧性和界面适应性,在维持高离子传输能力的同时,能够更好地缓冲循环过程中的应力变化,因此成为界面优化中备受青睐的选择。Zhang等^[37]将硅纳米颗粒、碳纳米管(CNT)、聚丙烯酸锂(PAALi)和LiF混合以获得功能化人工SEI(SNAF),并涂布在铜箔表面。在该设计中,硅与锂金属可发生合金化反应,降低锂的成核过电位并促进均相沉积;CNT的引入可降低局部电流密度,抑制枝晶生长;PAALi和LiF作为SEI关键成分,可协同抑制界面副反应的发生。为了评估改性集流体的性能以及探究衰减机理,研究人员组装了Cu @ SNAF || LiNi_{0.85}Co_{0.05}Mn_{0.1}O₂全电池。结果表明,该体系在0.5 C倍率下展现出优异的循环稳定性,成功循环100次且无短路现象,性能远超40次失效的纯铜集流体(图6(c))。通过观察循环曲线中0.05 C的容量波动特征,结合低倍率下容量恢复有限的结果,证实容量衰减并非极化导致,而是电池体系中活性锂持续损耗造成了容量降低。

针对无负极电池体系中循环稳定性差的问题,Cui等^[38]提出一种基于LiF和LiPON异质结构复合层的人工SEI。该复合层通过磁控共溅射技术制备,兼具高离子电导率(1.5×10⁻⁶ S·cm⁻¹)和超高断裂韧性(较纯LiPON提升10倍),能有效抑制锂枝晶生长,减少活性锂损耗(图6(d))。在该人工SEI的

锂/铜半电池中,其循环寿命较对照组提升超400% (图6(e))。高负载Cu || LiFePO₄(LFP)全电池在100

次循环后,容量保持率可由25%提高至66%,为高能量密度电池的设计提供了新思路。



(a) PB @ Cu 集流体人工 SEI 构筑和钠沉积/剥离示意图; (b) Cu || NVP 与 PB @ Cu || NVP 全电池循环稳定性^[36]; (c) Cu @ SNAF || LiNi_{0.85}Co_{0.05}Mn_{0.1}O₂ 与 Cu || LiNi_{0.85}Co_{0.05}Mn_{0.1}O₂ 扣式电池循环性能^[37]; (d) Cu, LiPON/Cu 和 LiF-LiPON/Cu 锂沉积行为示意图; (e) Cu || LFP 和 Li/LiF-LiPON @ Cu || LFP 无负极全电池循环性能^[38]; (f) 不同 Li 沉积容量与 LiF 厚度条件的锂金属沉积层 SEM 图; (g) 纳米 LiF 或 Li₃N 层诱导锂金属初始沉积行为示意图^[39]

图6 人工SEI设计策略

Fig. 6 Strategies for artificial SEI

除了在实验室层面改善电池性能之外,学者们还从理论机制角度出发,为有色金属在无负极体系中的理性设计提供了重要指导。在无负极电池中,优化人工 SEI 化学组分与微观结构已被视为提升电化学性能的通用策略。然而,通过常规方法所制备的人工 SEI 往往过于厚重,显著超过原生 SEI,可能引入额外的离子传输阻力并影响电池的能量密度。Huang 等^[39]采用热蒸镀法获得了厚度梯度的 LiF/Li₃N 薄膜,并控制厚度小于 15 nm。当锂金属沉积时,其形貌与无机层厚度和粗糙度高度相关。以 LiF 为例,铜箔与薄 SEI 下锂均呈枝晶状沉积;当厚度和粗糙度增大时,沉积形貌逐渐转变为岛状结构(图 6(f))。这与经典成核理论提出的“核半径与成核过电位呈负相关”的观点相悖。类似地, Li₃N 也表现出与 LiF 相同趋势。基于此,研究者提出 Li⁺浓度梯度的重分布机制:当无机层厚度和粗糙度增加时,电极表面 Li⁺优先向薄处扩散,导致 Li⁺局部富

集,诱导岛状沉积形貌形成。随后,锂枝晶在岛间空白区域生长以填充空缺(图 6(g))。因此,人工 SEI 的均匀性与厚度决定了锂沉积的初始形态和后续演化,是抑制枝晶与提升无负极电池循环性能的关键设计参数。

在原位 SEI 和人工 SEI 两种无负极碱金属电池界面优化的技术路径中,其特性存在着显著差异。原位 SEI 策略通过对负极界面进行改性,在电化学循环中自发形成功能 SEI 层。该方法可简化制备流程,降低成本,且形成的 SEI 层较薄,能实现均匀的界面覆盖,有效抑制电解质与电极表面的副反应,确保离子传输通路的连续性。然而,原位 SEI 的形成和生长过程中受多种动力学因素影响,难以精确调控其结构、组成与厚度^[40],其结构稳定性和离子电导率存在局限。相比之下,人工 SEI 策略通过在电池组装前,预先设计具有特定物理化学性质的保护膜。该预构筑界面可在最初提供一道坚固的物

理屏障,减少电解液与活性物质间的持续副反应^[41]。研究人员可通过选择合适的材料,赋予界面优异的机械强度和高稳定性^[42],并构筑具有高离子电导率的界面层。但其复杂的制备工艺(如磁控溅射、真空蒸镀等)和高昂的成本阻碍其实用化推广。两种策略互为补充,理解两者间的关系,可为研究人员开发兼具经济性以及高性能的界面工程策略提供进一步指导。

2.2 集流体结构设计

2.2.1 三维集流体

近年来,研究者广泛探索具有低局部电流密度特性的三维(3D)多孔集流体^[43]。这类多孔结构有着较大的比表面积,能将所沉积的金属容纳在内部空间,可以有效防止枝晶生长和缓解体积膨胀,改善金属沉积形态。此外,其结构特性有助于引导碱金属均匀成核和沉积,降低局部电流密度。尽管构建三维骨架可能引入非活性物质、增加集流体的质量、限制电池的能量密度上限,但它在提升循环稳定性方面展现出普适性潜力,适用于锂、钠、钾等碱金属体系。

以有色金属Bi为核心所构筑的蜂窝状超结构三维集流体,在无负极钠电池中展现出显著优势。Wu等^[44]以BiCl₃为铋源,通过置换反应,将Bi以纳米片阵列垂直沉积在铜网上,生成Bi-Nas @ Cu三维集流体(图7(a))。独特的蜂窝超结构可显著减少集流体处的局部电流,并沿蜂窝状通道诱导钠均匀的沉积和剥离,有效缓解钠枝晶的生长和“死钠”的形成。与NaTi₂(PO₄)₃(NTP)配对的无负极全电池表现出卓越的性能:在1 C倍率下经过267次循环后,容量可达95.18 mAh·g⁻¹,容量保持率为93.22%(图7(b))。

You等^[45]开发了一种简单高效的复合改性策略:通过将微波蚀刻制备的多孔铜基底和气相磷化原位生成亲锂的Cu₃P涂层相结合,制备超薄轻质的亲锂三维多孔复合材料(Cu₄₀@Cu₃P)(图7(c))。相较于普通铜箔,刻蚀后的多孔铜箔不仅保持着较高的抗拉强度,也降低了锂离子吸附能。经Cu₃P修饰后,锂离子倾向于与P发生电荷交换,生成更稳定的Li₃P。因此,Cu₄₀@Cu₃P集流体可以降低锂成核电位,实现均匀的锂沉积并维持着良好的机械性能。无负极Cu₄₀@Cu₃P||LFP全电池在3.4 mAh·cm⁻²的负载面容量下,可实现1 C倍率下循环100次的循

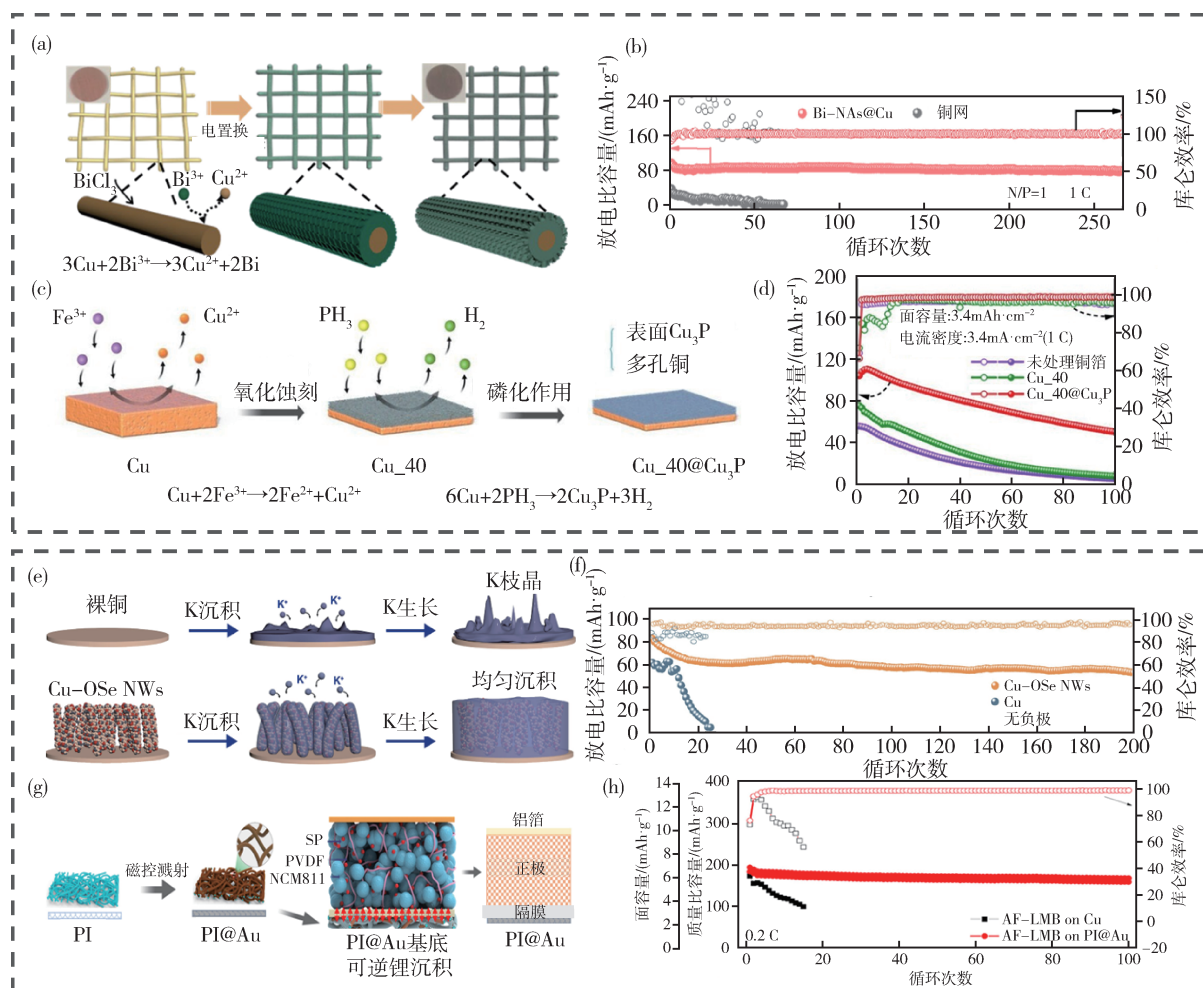
环寿命,优于初始铜箔和仅微波蚀刻的对照组(图7(d))。软包电池在50个循环周期内仍保持最佳性能。

有色金属参与的异质结构作为功能化集流体,为无负极电池中碱金属离子高效沉积提供了有效方案。Zhu等^[18]通过部分硒(Se)化工艺实现纳米线阵列在铜箔的原位生长,构建了Cu-OSe三元异质结构,兼具导电骨架与活性位点。Cu-OSe键有效降低钾离子成核能垒,实现了低的钾离子传输能,加速界面反应动力学,从而有效抑制钾枝晶生长。在该三维集流体上,钾金属优先沉积于纳米线表面,随后金属层持续扩展,填充纳米线之间的间隙,已形成的金属层又可促进后续的沉积。这与铜箔上常见的钾枝晶问题形成鲜明对比(图7(e))为评估该体系的实用性,研究人员组装了Cu-OSe NWs||K_{0.5}MnO₂全电池。该电池在100 mA·g⁻¹下可循环200次,容量保持率63.5%(图7(f))。在预沉积1 mAh·cm⁻²钾容量的少负极体系中,该电池可循环330次。

有色金属修饰绝缘聚合物基三维集流体的设计为调控锂金属沉积行为提供了新途径。Lei团队^[46]采用静电纺丝与磁控溅射技术,开发得到Au颗粒修饰的聚酰亚胺纳米纤维(PI@Au)三维集流体。该结构兼具双重优势:表面亲碱金属特性显著降低锂成核势垒,而绝缘三维骨架通过电子阻挡效应,抑制局部电流集中(图7(g))。这种协同机制诱导锂金属在“纤维表面→层间→顶部”的区域有序沉积。实验表明,绝缘基体可提升金属沉积/剥离的均匀性,也缓解了电解质的副反应。其可均匀化电场,促使锂优先从基底内部开始逐步向三维集流体内部空间致密沉积。与32 mg·cm⁻²高面容量LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂正极匹配,PI@Au体系在0.2 C循环100次后容量保持率高达86.0%(图7(h))。该设计在18650圆柱电池中可实现475 Wh·kg⁻¹的质量能量密度,体现有色金属在无负极体系中的高价值性。

2.2.2 新型集流体材料与设计

在AFMBs中,碱金属直接在集流体表面发生成核、生长与沉积过程,易引发高成核过电位及枝晶状生长等问题。电化学沉积过程中的金属扩散行为受集流体表面离子分布和电场分布的显著影响^[47]。区别于三维集流体的空间结构设计策略、本部分聚焦于通过引入有色金属及其化合物来作为



(a) Bi-NAs@Cu 集流体制备工艺示意图; (b) 无负极全电池在 1 C 倍率下的电化学性能^[44]; (c) $\text{Cu}_{40}@\text{Cu}_3\text{P}$ 合成工艺示意图; (d) $\text{Cu} \parallel \text{LFP}$ 、 $\text{Cu}_{40} \parallel \text{LFP}$ 及 $\text{Cu}_{40}@\text{Cu}_3\text{P} \parallel \text{LFP}$ 无负极电池在 1 C 倍率下的循环性能^[45]; (e) Cu 与 Cu-OSe NWs 集流体的钾沉积机制示意图; (f) Cu-OSe NWs $\parallel \text{K}_{0.5}\text{MnO}_2$ 和 Cu $\parallel \text{K}_{0.5}\text{MnO}_2$ 无负极电池在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下的循环性能^[18]; (g) PI@Au 纳米纤维制备及在无负极锂金属电池中应用的示意图; (h) Cu 与 PI@Au 纳米纤维在无负极电池中的循环稳定性^[46]

图 7 三维集流体设计策略

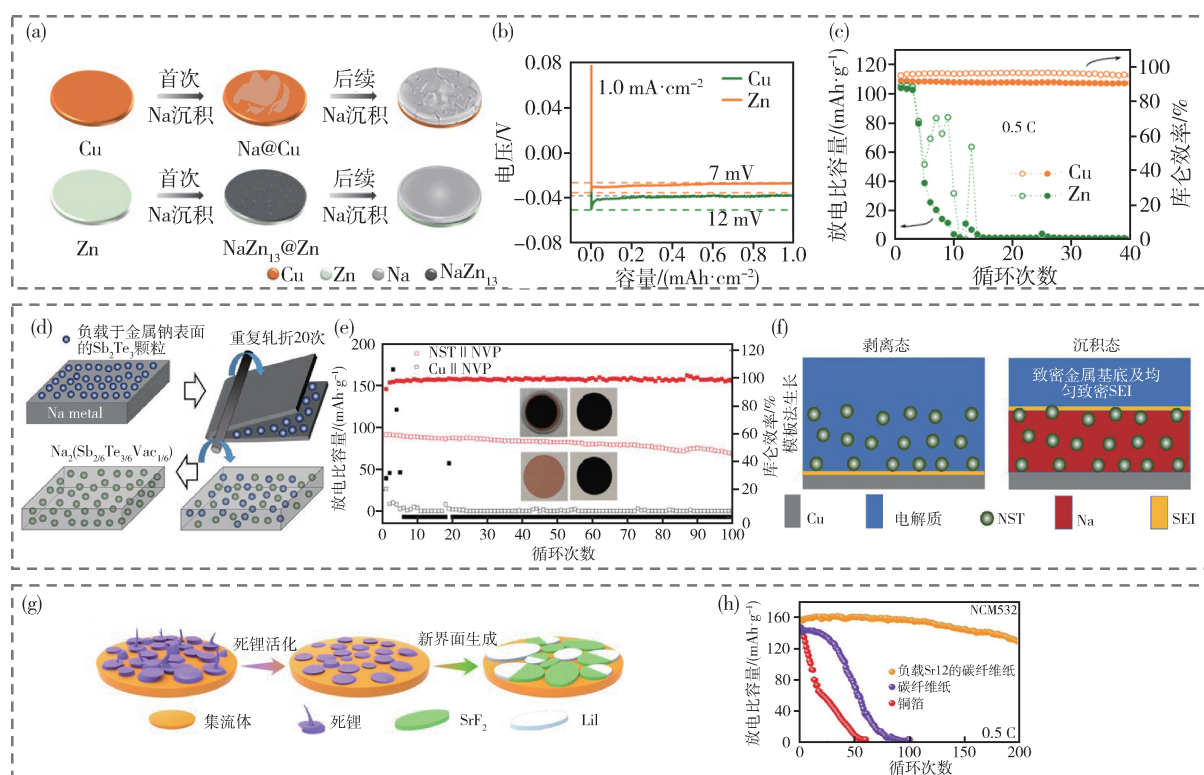
Fig. 7 Strategies for 3D current collector

替代集流体或对集流体进行修饰。为引导金属均匀沉积,可采用与目标碱金属具有高结合能的材料进行界面修饰,例如,通过引入 Au, Ag-M (M=Li, Na, K) 等合金化策略,可有效降低成核势垒并促进碱金属均匀沉积^[14, 48-50]。然而,此类高亲和性合金界面在实际应用中仍面临制备工艺复杂以及活性位点分布不均等问题^[51]。因此,开发易于制备、结构均一且具有高效亲碱金属特性的新型集流体材料,对推动无负极电池的实际应用至关重要。

金属锌(Zn)作为典型的有色金属,在 AFAMs 集流体的应用中展现出显著优势。Zhang 等^[51]报道

了一种简易策略,使用锌箔代替传统铜箔作为无负极钠电池集流体。在初始沉积阶段,钠金属在锌集流体表面原位构建均匀、稳定的亲钠 Na-Zn 合金界面 (Na-Zn₁₃) (图 8(a))。基于有色金属的界面设计有效降低钠的成核势垒。在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下, Zn 集流体的成核过电位 (7 mV) 远小于铜集流体的成核过电位 (12 mV), 可促进钠离子均匀成核和沉积,有效抑制枝晶和“死钠”的生成 (图 8(b))。Zn $\parallel$ NVP 无负极体系在 0.5 C 的倍率下,初始放电比容量高达 $109.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 40 次后容量保持率高达 98% (图 8(c))。

有色金属锑(Sb)及其化合物在 AFAMs 集流体



(a) Cu/Zn 集流体表面钠沉积/成核行为示意图; (b) Na || Cu/Zn 半电池的恒流放电曲线; (c) Cu/Zn || NVP 无负极电池在 0.5 C 下的循环稳定性^[51]; (d) $\text{Na}_2(\text{Sb}_{26}\text{Te}_{36}\text{Vac}_{16})$ 制备工艺图; (e) Cu || NVP 和 NST || NVP 全电池在 1 C 下的循环稳定性; (f) NST 调控钠金属沉积剥离的机制示意图^[52]; (g) SrI_2 集流体界面演化机制示意图; (h) Cu || $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 CP || $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 电池在 0.5 C 下的循环性能^[53]

图 8 新型集流体策略

Fig. 8 Strategies for novel current collector

设计中展现出独特优势。锑独特的褶皱结构,显著促进碱金属离子高效嵌入/脱出,理论比容量高达 $660 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[50]。常见的锑基硫族化合物常以 Sb_xM_y ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 为主,属于转化合金类材料。以 Sb_2Te_3 为例,在钠金属电池中,这类材料能可逆转化,形成具有优异亲钠性的 Na_3Sb 和完全放电时对电解液高度稳定的 Na_2Te ^[49]。Wang 等^[52]通过冷轧-翻折工艺,成功制备了均匀分散在金属钠基体内的 $\text{Na-Sb-Te}(\text{Na}_2(\text{Sb}_{26}\text{Te}_{36}\text{Vac}_{16}), \text{NST})$ 三元合金集流体(图 8(d)),并探索该负极在完全放电深度(DOD=100%)下在无负极电池领域的应用。在此设计中,NST 合金骨架构成了导电三维多孔结构,其丰富的孔隙和通道为钠金属的沉积提供了充足空间与活性位点,有效抑制循环过程中的体积膨胀,形成致密平滑的钠层和 SEI(图 8(e))。这种骨架-基体的复合结构有助该负极展示出优异的电化学性能。以完全脱钠后的 NST 骨架作为集流体,构建 NST || NVP 无负极全电池,首次库仑效率高达 92.3%,长循环平均库仑

效率超过 99.7%,循环百次后容量保持率可达 80%(图 8(f))。

有色金属锶(Sr)的引入为碳基集流体赋予了更良好的界面特性,有助于无负极电池的性能提升。Zhang 等^[53]使用碳纤维纸集流体(CP),以浸渍法负载 SrI_2 ,制备得 $\text{SrI}_2 @ \text{CP}$ 集流体。该设计构建了无“死锂”的无负极体系,界面稳定性显著增强并抑制锂枝晶生长。三重机制协同抑制锂枝晶生成并激活死锂:①可逆 I^-/I_3^- 氧化还原电对激活死锂,提高活性锂利用率;②SEI 中的 SrF_2 和 LiF 组分形成电子绝缘屏障,抑制电解质分解;③SEI 内层的 LiI 具有高离子电导率,约为传统无机 SEI 组分的 20 倍,促进 Li^+ 快速传输与均匀沉积(图 8(g))。基于改性集流体制备的无负极 $\text{SrI}_2 @ \text{CP} || \text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 电池在 0.5 C 下循环 200 圈后仍保持 $129.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,其容量保持率高达 83.5%,为实现高性能长寿命无负极电池提供了新途径(图 8(h))。

3 总结和展望

AFAMBS具备能量密度高、制造成本低以及结构设计灵活等特点,在消费电子产品、电动载具与储能领域应用潜力巨大。但碱金属固有的高反应活性易引发枝晶生长、失活金属积累、负极侧体积应变和不均匀成核等本征难题,限制了商业化应用。解决上述难题的关键在于充分发挥有色金属体系在负极侧的调控作用——良好的延展性、高导电性以及较高的结合能。这些共性特征令有色金属成为AFAMBS负极集流体设计中的关键功能材料。其作用主要体现在负极侧集流体界面优化和结构设计。

1) 负极侧集流体界面优化。①亲碱金属基底设计。在传统箔材沉积时,碱金属面临较高的成核过电位,导致成核位点稀疏与生长失控。利用Au、In、Ni等有色金属对界面进行调控,降低了碱金属的成核势垒。这显著提升了成核位点密度并减小晶粒尺寸,引导金属横向生长以抑制枝晶穿透,实现可控的成核与生长过程。此外,通过高温退火策略等简易工艺,可诱导晶相重组,优化界面电荷转移,协同提升电池循环稳定性。②SEI界面工程。碱金属沉积后与电解质接触便迅速发生钝化生成原生SEI,但其机械强度不足,易被枝晶刺穿,引发电解质持续分解与SEI增厚,降低了电池的库仑效率。通过界面工程优化与功能性保护层设计,可隔离电解质接触并促进离子均匀沉积,有效抑制副反应。利用Ru、Zn等有色金属实施界面反应催化,调控集流体表面电子结构,驱动原位构建薄且坚韧的SEI。此外,刮涂、热蒸镀及磁控溅射等技术可在集流体表面构筑人工SEI。通过优化SEI离子输运能力、增强界面化学稳定性和体积应变适应性,引导离子均匀沉积,维持电极结构的稳定性。

2) 负极侧集流体结构设计。①三维结构设计。传统铜/铝箔集流体比表面积低,难以适应剧烈体积变化。因此应开发兼具高比表面积、耐高温和物理化学稳定性的集流体。通过构建三维多孔骨架(如蜂窝状/纳米线阵列),抑制了电沉积过程中的尖端效应和界面电流聚集,有效降低活性金属离子消耗。利用Bi、Cu、Au等有色金属,结合静电纺丝、微波蚀刻等方法,可构建高比表面积的稳定载体,诱导金属在三维孔隙中有序沉积,同步缓解枝晶生长

和“死金属”形成。②新型集流体调控策略。新型集流体通过调控离子和电场分布,可优化沉积行为,降低成核过电位与并抑制枝晶生成。具体路径包括:金属替代,即筛选锌箔等新型有色金属集流体替代传统铜/铝箔,其低成核过电位驱动碱金属均匀沉积,循环性能显著提高;合金化设计,即构建多元合金骨架,形成导电多孔结构,协同抑制体积膨胀和副反应,实现极低的容量衰减率;非金属复合策略,即采用轻量化、化学稳定的新型非金属集流体负载功能性有色金属化合物,通过优化离子迁移动力学与界面稳定性,突破传统集流体在枝晶抑制和沉积均匀性方面的局限,表现出卓越的性能。

尽管有色金属在AFAMBS中展现出显著的应用优势,但仍面临诸多挑战。首要问题在于成本控制,传统集流体基础性能有限,而用于改性的贵金属和稀有金属由于资源匮乏、开采和精炼成本高昂,严重制约了其大规模应用。其次,现有的有色金属改性工艺与电池产业化的要求之间存在明显差异,目前多数改性研究依赖于实验室规模的制备方法,其在生产速率、成本控制以及工艺安全等方面均难以满足规模化制造需求。此外,对于多元有色金属改性集流体,其界面在循环过程中的动态演化规律和于多组分间的协同作用机制尚不明确,缺乏系统的理论模型指导,从而阻碍了材料体系的理性设计与性能优化。

因此,有色金属在AFAMBS中的进一步发展应重点关注以下方面。

1) 成本优化。加速开发低成本有色金属改性材料,利用规模化生产降低原材料采购与加工成本;优化冶金工艺,从退役电池中高效回收有色金属,缓解资源约束。

2) 工艺工程化适配。设计更简单的工艺流程优化集流体,针对实验室改性技术进行放大试验,发展绿色、可控的金属功能化技术,以提高生产效率,构建从实验室到产业化的技术转化桥梁。

3) 多元材料设计模型开发。通过DFT的原子级建模模拟碱金属在多元有色金属改性集流体的沉积与剥离过程^[11],解析改性集流体界面演化路径及多元有色金属的协同效应,预测其对碱金属成核过电位的影响,为材料筛选提供理论依据,最终实现有色金属设计从经验驱动向理论指导的转变。

[参考文献]

- [1] TIAN Y, AN Y, WEI C, et al. Recently advances and perspectives of anode-free rechargeable batteries [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105344.
- [2] NIU H, ZHANG N, LU Y, et al. Strategies toward the development of high-energy-density lithium batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 88: 111666.
- [3] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10403–10473.
- [4] SUN S, SU L, KIM S, et al. Recent advances in anode-free solid-state batteries: A review [J]. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2024, 16(1): 1–14.
- [5] ZHANG S S. Problem, status, and possible solutions for lithium metal anode of rechargeable batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(3): 910–920.
- [6] LIU J, BAO Z, CUI Y, et al. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(3): 180–186.
- [7] GENOVESE M, LOULI A J, WEBER R, et al. Measuring the coulombic efficiency of lithium metal cycling in anode-free lithium metal batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(14): A3321.
- [8] DONG Y, XU C, ZHAO H, et al. Interface engineering strategies for realizing anode-free sodium batteries: A review [J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, 16(8): 20250407. 10.1002/aenm.20250407.
- [9] AN Y, ZENG Y, LUAN D, et al. Materials design for high-energy-density anode-free batteries [J]. *Matter*, 2024, 7(4): 1466–1502.
- [10] HAO Z, YAN L, LI W, et al. Interfacial regulation engineering in anode-free rechargeable batteries [J]. *Carbon Neutralization*, 2024, 3(4): 629–646.
- [11] HE P, XAVIER JR N F, GOLOMB M J, et al. Toward zero-excess alkali metal batteries: bridging experimental and computational insights [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(46): 2502052. 10.1002/adma.202502052.
- [12] 梁淑贞, 刘玉峰, 肖思琪, 等. 高能量密度无负极锂金属电池研究进展 [J]. *材料工程*, 2025, 53(7): 94–103.
- LIANG Shuzhen, LIU Yufeng, XIAO Siqi, et al. Research progress in high energy density anode-free lithium metal batteries [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2025, 53(7): 94–103.
- [13] 戴嘉文, 谢春霖, 张睿, 等. 无负极钠电池负极侧关键问题及界面设计 [J]. *化学进展*, 2025, 37(4): 551–563.
- DAI Jiawen, XIE Chunlin, ZHANG Rui, et al. Critical issues and interfacial design on the anode side for anode-free sodium batteries [J]. *Progress in Chemistry*, 2025, 37(4): 551–563.
- [14] WANG J, ZHOU Y, ZHUO Y, et al. The challenges and strategies towards high-performance anode-free post-lithium metal batteries [J]. *Chemical Science*, 2025, 16(2): 552–574.
- [15] ZHOU Y, WANG P, WANG K, et al. Developing high-performance anode-free lithium batteries: Challenges, strategies, and opportunities [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(27): 2424022.
- [16] YAO W, ZOU P, WANG M, et al. Design principle, optimization strategies, and future perspectives of anode-free configurations for high-energy rechargeable metal batteries [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2021, 4(3): 601–631.
- [17] TIAN Y, AN Y, WEI C, et al. Recently advances and perspectives of anode-free rechargeable batteries [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105344.
- [18] CUI Z, SONG J, CHEN M, et al. Non-completely selenized Cu-OSe nanowires as potassium-philic host for anode-free potassium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 71: 103649.
- [19] LIU F, XU R, WU Y, et al. Dynamic spatial progression of isolated lithium during battery operations [J]. *Nature*, 2021, 600(7890): 659–663.
- [20] 王蒗驰. 锂金属负极的三维结构设计及界面优化的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2025.
- WANG Hanchi. Study on three-dimensional structure design and interface optimization of lithium metal anode [D]. Changchun: Jilin University, 2025.
- [21] HUANG W Z, ZHAO C Z, WU P, et al. Anode-free solid-state lithium batteries: A review [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(26): 2201044.
- [22] NANDA S, GUPTA A, MANTHIRAM A. Anode-free full cells: A pathway to high-energy density lithium-metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 2000804.
- [23] ZHOU J, QIN J, ZHAN H. Copper current collector: the cornerstones of practical lithium metal and anode-free batteries [J]. *ChemPhysChem*, 2024, 25(8): e202400007.
- [24] WU B, CHEN C, RAIJMAKERS L H J, et al. Li-growth and SEI engineering for anode-free Li-metal rechargeable batteries: A review of current advances [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 57: 508–539.
- [25] AL-ABBASI M, ZHAO Y, HE H, et al. Challenges and protective strategies on zinc anode toward practical aqueous zinc-ion batteries [J]. *Carbon Neutralization*, 2024, 3(1): 108–141.
- [26] PANDE V, VISWANATHAN V. Computational screening of current collectors for enabling anode-free lithium metal batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(12): 2952–2959.
- [27] KIM E, AN M, LEE C, et al. Physically coated gold film on copper mesh electrode for anode-free batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(10): 6746–6755.
- [28] YU Z, LIU Q, WANG D, et al. Unraveling electrode surface

- chemistry in determining interphase stability and deposition homogeneity for anode-free potassium metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64 (22): e202502091.
- [29] NATARAJAN K, WU S H, WU Y S, et al. Tuning intrinsic lithiophilicity of copper foil to improve electrochemical performance of anode-free Li metal battery [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84: 110880.
- [30] NANDA S, GUPTA A, MANTHIRAM A. Anode-free full cells: A pathway to high-energy density lithium-metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 2000804.
- [31] XIE C, LIANG K, WU H, et al. Revealing the formation mechanism of inactive sodium in anode-free sodium batteries: Crystal mismatch and weak lattice force [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(24): 2500351.
- [32] LU G, NAI J, LUAN D, et al. Surface engineering toward stable lithium metal anodes [J]. *Science Advances*, 2023, 9 (14): eadf1550.
- [33] HAO C, ZHANG X, HE Z, et al. Robust solid electrolyte interphase engineered by catalysis chemistry toward durable anode-free sodium metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(23): e202503691.
- [34] XU P, LIU Y, QIN M, et al. Electronic structure regulation inducing robust solid electrolyte interphase for stable anode-free sodium metal batteries [J]. *Advanced Powder Materials*, 2025, 4(4): 100303.
- [35] GE J, MA C, ZHANG Y, et al. Edge electron effect induced high-entropy SEI for durable anode-free sodium batteries [J]. *Advanced Materials*, 2025, 46(37): 2413253.
- [36] ZHANG J, WANG S, WANG W, et al. Stabilizing sodium metal anode through facile construction of organic-metal interface [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 66: 133-139.
- [37] YANG W, DI H, ZHANG S, et al. A rational-designed interlayer for anode-free lithium-metal batteries [J]. *Small*, 2025, 21(22): 2500733.
- [38] SUN J, ZHANG S, LI J, et al. Robust transport: an artificial solid electrolyte interphase design for anode-free lithium-metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(20): 2209404.
- [39] ZHANG S, LIAO H, LIU Z Q, et al. Re-evaluating the nano-sized inorganic protective layer on Cu current collector for anode free lithium metal batteries [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(7): 109284.
- [40] WANG X, LI X, FAN H, et al. Solid electrolyte interface in Zn-based battery systems [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14 (1): 205.
- [41] WU H, JIA H, WANG C, et al. Recent progress in understanding solid electrolyte interphase on lithium metal anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11 (5): 2003092.
- [42] YU Z, CUI Y, BAO Z. Design principles of artificial solid electrolyte interphases for lithium-metal anodes [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2020, 1(7): 100119.
- [43] LI D, CHEN B, HU H, et al. Constructing 3D porous current collectors for stable and dendrite-free lithium metal anodes [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, 6(5): 2200010.
- [44] BAI Y, ZHENG X, LIU H, et al. Honeycomb-like superstructure of 3D sodiophilic host for anode-free sodium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 74: 103926.
- [45] YOU X, FENG Y, NING D, et al. Phosphorized 3D current collector for high-energy anode-free lithium metal batteries [J]. *Nano Letters*, 2024, 24(37): 11367-11375.
- [46] WU W, NING D, ZHANG J, et al. Ultralight lithiophilic three-dimensional lithium host for stable high-energy-density anode-free lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 63: 102974.
- [47] CHEN X, ZHOU X, YANG Z, et al. A conductive and sodiophilic Ag coating layer regulating Na deposition behaviors for highly reversible sodium metal batteries [J]. *Chemical Science*, 2024, 15(13): 4833-4838.
- [48] YAN K, LU Z, LEE H W, et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(3): 16010.
- [49] CHEN B, ZHAO Y, YUAN B, et al. Antimony telluride as bifunctional host material for dendrite-free sodium metal batteries [J]. *Nano Letters*, 2025, 25(12): 4869-4877.
- [50] 张冬玉. 锑基复合材料的制备及储钠/钾性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2025.
- ZHANG Dongyu. Study on preparation and storage sodium/potassium performances of antimony-based composite materials [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2025.
- [51] LIU C, XIE Y, LI H, et al. In situ construction of sodiophilic alloy interface enabled homogenous Na nucleation and deposition for sodium metal anode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169(8): 080521.
- [52] WANG Y, DONG H, KATYAL N, et al. A sodium-antimony-telluride intermetallic allows sodium-metal cycling at 100% depth of discharge and as an anode-free metal battery [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(1): 2106005.
- [53] DONG L, ZHONG S, YUAN B, et al. Reconstruction of solid electrolyte interphase with SrI_2 reactivates dead Li for durable anode-free Li-metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 135(23): e202301073.

Non-ferrous metal functionalization strategies for anode-free alkali metal batteries

LU Junhui^{1,2}, HUANG You^{1,2}, DAI Jiawen^{1,2}, WANG Jin^{1,2}, TANG Yougen^{1,2}, WANG Haiyan^{1,2}

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Chemical Power Sources, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Anode-free alkali metal batteries (AFAMBs) are regarded as a promising next-generation energy storage technology, featuring high energy density, low manufacturing cost and simple structure. However, the anode side is confronted with challenges such as unstable solid electrolyte interface (SEI), dendrite growth, irreversible deposition and severe volume changes, caused by the high reactivity of alkali metals. These issues severely limit the cycle life and commercialization of AFAMBs. In response to these issues, non-ferrous metals play key roles in the construction of the functionalized interfaces on the anode side of AFAMBs due to their excellent electrical conductivity, favorable mechanical properties and the ability to induce alkali metals. This article focuses on various strategies and mechanisms: (i) constructing alkaliphilic interface layers (e. g., Au, In) to reduce the nucleation barrier and guide uniform deposition; (ii) building *in-situ*/artificial SEI with Ru, Zn, etc., to enhance interface stability and suppress side reactions and dendrite growth; (iii) implementing three-dimensional porous scaffolds to alleviate volume strain and optimize ion/electron transport; (iv) developing advanced alloys and composite current collectors to regulate interface deposition behavior and improve cycle reversibility. This article further analyzes the research progress in the mechanism of non-ferrous metals in aspects such as lattice matching and electronic structure modulation. By introducing high affinity non-ferrous species or reconfiguring crystal planes, the energy barrier can be reduced and homogeneous nucleation can be guided. Certain non-ferrous metals with specific atomic radii facilitate *in-situ* alloying during deposition, forming stable alloy phases, ensuring reversible deposition. Moreover, by integrating non-ferrous nanoclusters, single-atom coordination bonds, or heterostructures with specific active sites, the local current density can be regulated, thereby accelerating ion transport kinetics, homogenizing the electric field and inhibiting dendrite growth. Future research should prioritize the development of cost-efficient modification materials; develop green, simple, and compatible functionalization techniques with existing production lines; and design advanced computational models to predict interface evolution, ultimately providing support for high-performance AFAMBs.

Key words: anode-free alkali metal batteries; non-ferrous metal; anode-side current collector; interfacial regulation; structural design; alkaliphilicity; SEI interface