

铜箔在锂离子二次电池中的应用与发展

江 鹏, 于彦东

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要: 锂离子二次电池在通讯、交通、电子、航空航天等领域的广泛应用促进了铜箔这一锂电池负极集流体主要材料的需求, 铜箔性能的优劣将会影响电池的性能。综述了铜箔在锂离子二次电池中的作用及其生产工艺。探讨了铜箔的抗拉强度、伸长率、表面粗糙度、厚度均匀性及表面质量等对电池性能的影响。阐述了电动汽车等所需高能量密度、高功率的新一代锂离子二次电池对铜箔性能的挑战, 指出今后研制铜箔应向高强、高导、更薄的方向发展。

关键词: 铜箔; 锂离子二次电池; 负极材料; 高能量密度

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

Application and development of copper foils for lithium ion secondary batteries

JIANG Peng, YU Yan-dong

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Copper foil is the main material of the negative electrode current collector in lithium ion secondary batteries. The lithium ion secondary batteries are widely applied in communication, transportation, electronic and aerospace fields, this promotes a demand for copper foils. The properties copper foils will affect the properties of lithium ion secondary batteries. The role of copper foils in lithium ion secondary batteries and their fabrication technology were summarized. The effects of properties of copper foils, such as tensile strength, elongation, surface roughness, thickness uniformity and surface qualities, on the performance of batteries were discussed. The challenge from high energy density and power batteries for electric vehicles for copper foils was emphatically elaborated, and the development tendency of copper foils in the future was pointed out.

Key words: copper foil; lithium ion secondary batteries; negative electrode; high energy density

第二次世界大战之后, 由于移动通信、导弹、空间技术、航空航天等领域的迅猛发展以及人们对能源、环境的危机意识提高, 高储能电池的研发成为热点。在所有金属元素中, 锂的密度最低、电极电位最低、能量密度最高, 是最理想的化学电源材料之一, 因此, 由锂组成的电池具有开路电压高、质量比容量大等优点^[1]。

自从 ARMAND^[2]提出了“摇椅电池(Rocking chair

batteries)”的概念后, 日本索尼、三洋等公司便开始对锂离子二次电池的实用化进行研究^[3]。1990 年日本索尼公司首先在市场上推出锂离子二次电池(通常称为锂离子电池)后^[4], 激发了世界各国对锂离子电池研制开发的热潮。在过去的 20 多年中, 随着微电子技术的进步和大量问世的可移动电子设备如手机、摄像机的发展, 以及近年来出现的电动汽车等, 都要求以能量高、体积小、性能可靠的电源做动力, 这种需求

为锂离子电池的研制开发提供了切实的动力。

锂离子电池是最新发展起来的绿色能源,也是我国能源领域重点支持的高新技术产业。锂离子电池的快速发展又对相关产业的发展起到促进作用。铜箔是作为锂离子电池负极集流体的主要材料,其生产技术的发展和性能的优劣将直接影响锂离子电池的制作工艺、性能和生产成本。开展对高性能、高附加值的锂离子电池用铜箔的研究,对铜箔工业以及电子、能源、交通、航天、军事等产业的发展意义重大^[5]。

本文作者介绍了铜箔在锂离子电池中的作用及铜箔生产工艺的发展;分析铜箔的性能对锂离子电池性能的影响;着重阐述电动汽车等所需求的高能量密度、高功率的新一代锂离子二次电池对铜箔性能的挑战,以及未来铜箔的发展趋势。

1 铜箔在锂离子电池中的作用

日本索尼公司在1990年发明了以炭材料为负极、以含锂的化合物作为正极的锂离子电池,在充放电过程中,没有金属锂存在,只有锂离子的存在,即锂离子电池。最简易的锂离子电池由正极、负极、隔膜、电解液和正负极集流体组成,其构成示意图如图1所示^[6]。电池的正极由约90%(体积分数)的正极活性物质(嵌锂过渡金属氧化物,如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiVO_2 及 LiNiO_2 等)、约7%~8%的乙炔黑导电剂和约3%~4%的有机粘合剂均匀混合后,涂覆于厚约20 μm 的铝箔

集流体上;电池的负极活性物质由约90%的负极活性物质碳材料、4%~5%的乙炔黑导电剂、6%~7%的粘合剂均匀混合后,涂覆于厚约20 μm 的铜箔集流体上。

图2所示为锂离子电池反应的基本原理。当对电池进行充电时,电池的正极上嵌锂化合物释放出锂离子,生成的锂离子经过电解液,通过隔膜运动到负极。负极处于富锂态,正极处于贫锂态,同时电子的补偿电荷从外电路供给到碳负极,保证负极的电荷平衡。而作为负极的碳呈层状结构,达到负极的锂离子嵌入到碳层中,嵌入的锂离子越多,充电比容量越高。同样,当电池进行放电时,嵌在负极碳层中的锂离子析出,重新和正极的嵌锂化合物结合,正极处于富锂态。返回正极的锂离子越多,放电比容量越高。锂离子的移动产生电流。在正常充放电的情况下,锂离子在层状结构的碳材料和层状结构氧化物的层间嵌入和脱出,一般只引起层面间距变化,不破坏晶体结构,在充放电过程中,负极材料的化学结构基本不变。因此,从充放电反应的可逆性看,锂离子电池反应是一种理想的可逆反应^[7]。所以锂离子二次电池被形象地称为“摇椅式电池”(Rocking chair batteries)。

金属箔(如铜箔、铝箔)是锂离子电池集流体的主要材料,其作用是将电池活性物质产生的电流汇集起来,以便形成较大的电流输出。根据锂离子电池的工作原理和结构设计,负极材料需涂覆于导电集流体上。因此,集流体应与活性物质充分接触,且内阻应尽可能小。铜箔由于具有良好的导电性、质地较软、制造技术较成熟、价格相对低廉等特点,因而成为锂离子

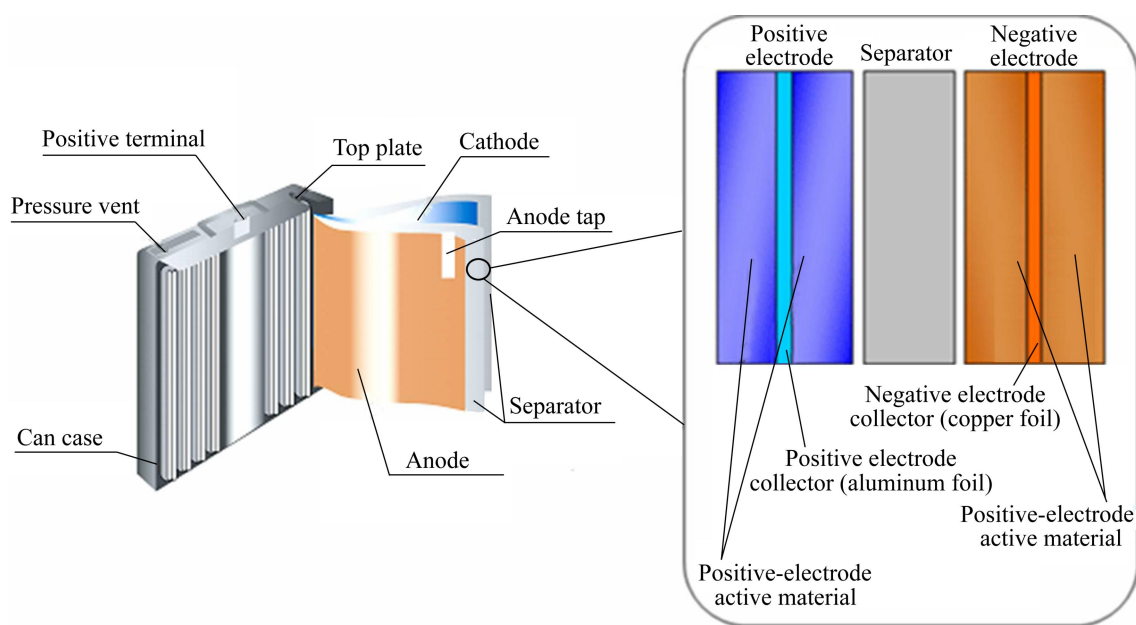


图1 锂电池构成示意图^[6]

Fig. 1 Component drawing of Li-ion battery^[6]

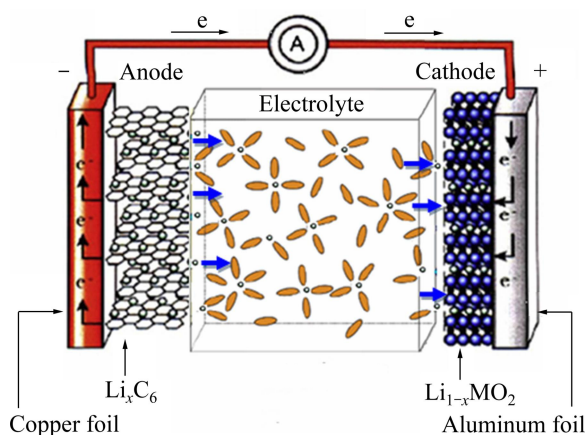


图 2 锂离子电池电化学过程示意图(放电模式)^[7]

Fig. 2 Schematic diagram of electrochemical process of lithium ion batteries (discharging mode)^[7]

电池负极集流体首选。一般将配好的负极活性浆料均匀涂覆在铜箔表面,活性材料厚度为 50~100 μm ,经干燥、滚压、分切等工序,制得负极电极。铜箔在锂离子电池内既充当负极活性材料的载体,又充当负极电子收集与导体^[5,8]。鉴于铜箔的工作环境,对铜箔因应有以下技术要求:1) 厚度非常小,以满足锂离子电池的高体积容量要求;2) 与负极活性材料层的粘合强度高,表面能均匀地涂敷负极活性材料而不脱落;3) 化学与电化学性能稳定,具有良好的耐蚀性;4) 电导率高;5) 成本低。

2 锂离子电池用铜箔的发展

随着生产技术的发展,铜箔的品种和规格不断增多,工业上根据不同的生产工艺,将铜箔分为压延铜箔和电解铜箔两大类^[9]。

在锂离子电池发展初期,多采用生产工艺复杂、成本高的压延铜箔作为负极集流体,这是由于当时电解铜箔的性能较低。但近年来随着电解铜箔性能的不提高,以及其生产工艺简单、效率高、成本低等优势,现在国内外大部分锂离子电池厂家都改用电解铜箔制作电池负极集流体,只有一些类型的高性能电池仍选用压延铜箔。

2.1 压延铜箔

压延铜箔是投资大、生产工艺控制有难度的项目。压延铜箔的生产主要取决于材料资源和技术优势。材料资源是指生产压延铜箔需要有优质铜带坯原材料,

且铜的纯度要求很高,而电解铜箔的生产对所需的原材料要求相对较低,可以通过收集一些废铜、废电缆等方式来重新提炼得到,因此,成本相对较低。极薄铜箔压延技术专利和关键技术的垄断加大了进入这一行业的难度。因此,全球压延铜箔的生产厂家较少,主要集中在美国和日本。国际上主要的压延铜箔生产厂家有日本日矿金属(Nippon mining)、日本福田金属(Fukuda)、美国奥林黄铜(Olin brass)和日本日立电线(Hitachi cable)等^[10]。

压延铜箔是将厚铜板加热到退火温度,然后进行轧制,退火和轧制重复多次,制成达到厚度要求的原箔。然后根据使用要求对原箔表面进行处理。压延铜箔的晶粒在轧制过程中被碾碎,分布无规律,沿轧制方向有所伸长,其 SEM 像如图 3 所示。压延铜箔生产工艺复杂、流程长、一次性投入高、成本高。压延铜箔的极限厚度和宽度也受到轧辊限制。这是由于轧辊直径的大小必须满足最小轧件厚度的要求,但铜箔的厚度愈小,则要求轧辊的直径也愈小,轧辊的加工精度也愈高。增加铜箔宽度,需增加轧辊的长度,则轧辊的摆差也随之增大。但相对于电解铜箔,压延铜箔具有较高的屈服强度和延展性及较低的表面粗糙度,致密度和弹性也较好^[10]。

日本日矿金属(Nippon mining)生产的锂离子电池用压延铜箔最小厚度达到 4 μm ,宽度约为 670 mm^[11]。日立电线(Hitachi cable)目前应用于锂离子电池的铜箔厚度达到 7 μm 以下,同时铜箔厚度变化率在 3% 以内^[12]。

2.2 电解铜箔

电解铜箔是以硫酸铜溶液为原料,在以不溶性材料为阳极、底部浸在硫酸铜电解液中恒速旋转的阴极辊为阴极的电解槽中进行电解,溶液中的铜沉积到阴极辊筒的表面形成铜箔,铜箔的厚度由阴极电流密度和阴极辊的转速所控制。待铜箔随辊筒转出液面后,再连续地从阴极辊上剥离,经水洗、干燥、卷取,制成原箔。然后根据使用要求对原箔表面进行处理^[8]。电解铜箔的晶粒呈针状,趋于沿 Z 轴方向增长,其 SEM 像如图 4 所示。电解铜箔的生产工艺也较为复杂,但一次性投入及生产成本比较低。同时外观一致性比压延铜箔的好。目前,国内外的电解铜箔的制造技术非常成熟,高性能电解铜箔已经可以代替压延铜箔应用在锂离子电池的实际生产中。因此,国内外大部分锂离子电池厂家都采用电解铜箔制作为电池负极集流体。日本古河电工(Furukawa)和三井矿冶集团公司(Mitsui Kinzoku Group)生产的应用于锂离子电池高性

能电解铜箔的, 屈服强度接近于一般压延铜箔的, 伸长率却高于压延铜箔的^[13-14]。

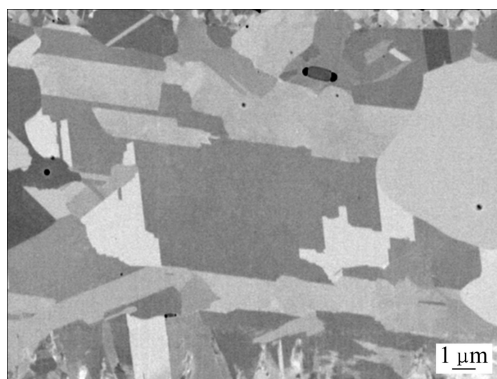


图 3 压延铜箔的 SEM 像

Fig. 3 SEM image of rolled copper foil



图 4 电解铜箔的 SEM 像

Fig. 4 SEM image of electrodeposited copper foil

3 铜箔质量对锂离子电池负极制作工艺及电池性能的影响

锂离子电池的基本性能与整个电池系统的材料密切相关。对于负极, 除负极活性材料外, 铜箔的质量也对负极制作工艺及电池性能有很大影响。主要有以下因素对负极制作工艺及电池性能影响较大。

3.1 铜箔抗拉强度及伸长率

在制作锂离子电池负极时, 涂覆活性材料的电极在进行轧辊压延等压平工序过程中, 若铜箔的抗拉强度较低, 则易使电极尺寸稳定性和平整性变差, 且易产生铜箔断裂等问题; 若铜箔的伸长率低, 则铜箔与活性材料间的接触性能会变差, 而且铜箔自身将产生内应力, 而出现裂痕。这些都将影响负极制作的成品率、电池容量、内阻和循环寿命等^[8]。

3.2 铜箔表面粗糙度

铜箔表面要有一定粗糙度才能与负极活性材料层

有高的粘合强度, 表面才能均匀地涂敷负极活性材料而不脱落。但铜箔的表面粗糙度并不是与粘合强度成正比。随着表面粗糙度的增加, 铜箔的表面亲水性出现极端, 容易润湿的表面变得更容易润湿、亲水性更好, 而难润湿的表面变得更难润湿、亲水性更差^[15]。因此, 表面粗糙度大的铜箔与负极活性材料的接触性差, 致使负极活性材料在铜箔表面附着力下降, 易产生涂敷活性材料的脱落, 直接影响到电池内阻和循环寿命等电池性能。

3.3 铜箔表面质量及厚度均匀性

若铜箔表面出现缺陷, 如条纹、凹陷、皱褶、针孔、斑点和机械损伤等, 则将导致负极材料在铜箔上的附着力下降, 涂布后出现露箔点, 两面活性材料涂敷量对电池性能如容量、内阻、循环寿命等产生很大的影响, 甚至直接导致电极报废等严重问题。因此, 锂离子电池用铜箔外观质量必须要洁净、平滑。

铜箔的厚度均匀程度直接影响负极电极实际活性物质涂敷量。随着铜箔厚度变化, 负极涂敷活性物质的质量的波动情况将对电池容量和一致性产生直接影响^[8]。

3.4 铜箔的抗氧化性及耐蚀性

铜箔表面易与空气中的氧发生氧化反应, 形成一层氧化膜(钝化膜)。该表面氧化膜是半导体, 电子能够导通, 但若这一层钝化膜太厚, 阻抗较大, 则将增加电池内阻, 从而使锂离子电池容量降低。相反, 若铜箔的氧化膜层比较疏松, 则对负极活性材料的附着能力将有所减弱。因此, 用于锂离子电池的铜箔, 其制造过程必须采取措施增加其抗氧化能力, 以保持其导电性能良好。另外, 锂离子电池使用有机电解液, 有较强腐蚀性, 为了保持铜箔的化学性能与电化学性能的稳定, 要求铜箔有较强的耐腐蚀性^[5]。

4 新一代锂离子电池对铜箔性能的挑战

随着微电子技术的进步, 可移动电子设备如手机、笔记本电脑等配置性能越来越高的 CPU 和 GPU, 这将会比上一代产品消耗更多的电能。另一方面, 随着全球温室效应的加剧及环境的恶化, 以及人们环境保护意识的不断提高, 对低成本的清洁能源需求与日俱增。在交通工具上, 零排放电动汽车将注定在汽车市场占主导地位。图 5 所示为古河电工(Furukawa Electric)对未来 20 年电动汽车(包括混合动力汽车)市场需求的

一个预估^[16]。从图 5 可以看出,未来市场对电动汽车的需求是呈线性增加的。而锂离子电池由于较高的能量密度和功率密度,更重要的是续航时间和使用寿命比其他电池的长,因此,锂电池是动力电池市场的主要选择之一,被认为是最具发展前景的电动汽车用电池,目前市场上的电动汽车大都采用锂电池作为动力电池。日益扩大的电动汽车领域使锂离子电池开始向动力电池发展,将给锂离子电池带来更大的发展空间^[17]。鉴于以上两方面的原因,市场对于高能量密度、高功率的锂离子电池的需求将急剧增长。

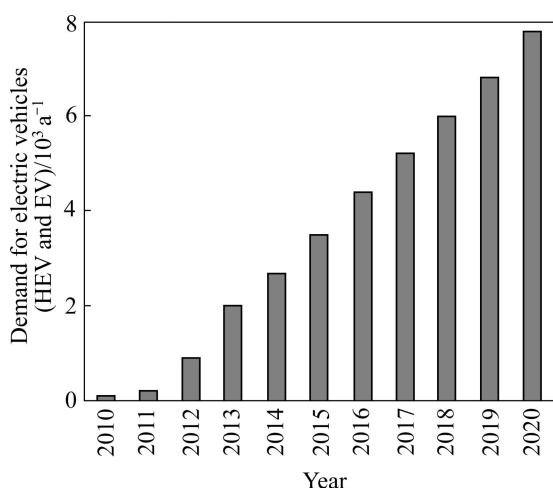


图 5 电动汽车(包括混合动力汽车)需求趋势预测^[16]

Fig. 5 Forecast demand for electric vehicles (HEV and EV)^[16]

为了获得高的能量密度和功率,有一种方式是通过以合金(如硅基合金、锡基合金)代替目前碳材料作为负极活性材料涂覆到负极集流体铜箔上,以提供更高的充放电比容量。目前作为负极活性材料的炭基材料的理论充放电比容量为 372 mA·h/g,而硅基、锡基合金理论充放电比容量远大于炭材料的,分别为 4 200 和 990 mA·h/g^[18-20]。但是,在电池充放电循环中,合金材料会出现大的体积变化^[21-22],如图 6 所示。图 7 所示为各类负极活性材料嵌锂前后的体积变化^[23-24]。从图 7 可以看出,除碳材料以外,其他合金材料嵌锂前后的体积变化均在 200%以上, Si 和 Sn 的体积变化尤甚。大的体积变化会在铜箔上产生大的应力,最终引起铜箔与负极活性材料的分离,缩短了电池寿命^[25]。

低屈服强度的铜箔在充放电循环中是承受塑性变形的,而高屈服强度的铜箔在充放电循环中未发生塑性变形,承受的是反复的弹性变形。发生塑性变形的铜箔由于不能与负极活性材料很好地粘合,导致负极活性材料脱落。图 8 所示为负极锡材料充放电循环前

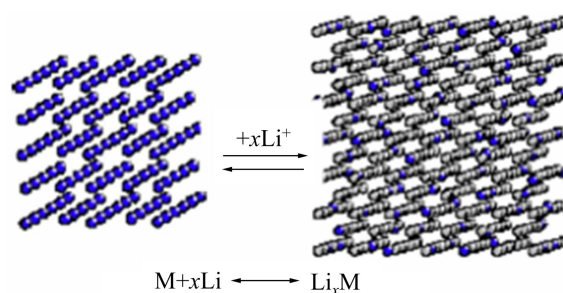


图 6 充放电循环中负极合金材料的体积变化示意图^[21-22]

Fig. 6 Scheme of volume change in alloy anode materials during charge-discharge cycling^[21-22]

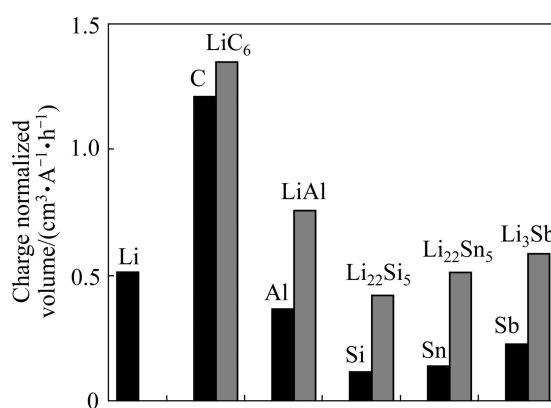


图 7 负极原始材料与嵌锂后材料的体积变化对比^[23-24]

Fig. 7 Comparison of volume changes for pristine material (dark colored columns) and Li⁺ intercalated material (light colored columns)^[23-24]

后的 SEM 像^[24]。可以明显看出,锡基合金在经过几个充放电循环之后,就开始出现裂纹,从铜箔上脱落。铜箔不产生塑性变形的最小屈服强度随着在负极活性材料中产生的应力增加而增加。依据锂离子电池负极活性材料的类型和成分的不同,未来铜箔要求有最小屈服强度,以防止发生塑性变形。对于大容量和大体积变化的负极活性材料(如硅基合金、锡基合金),高屈服强度的铜箔是非常适合的。因此,对于新一代锂离子电池,选择铜箔集流体时除了考虑第一节叙述的几点要求外,铜箔的屈服强度也是非常重要的考虑因素。还有重要一点,在锂离子电池制作过程中,铜箔会被加热至 200 °C 左右,因此要求铜箔在加热 200 °C 时不发生软化且维持初始的屈服强度。

日立电线(Hitachi Cable)目前研发了一种高温、高屈服强度的压延铜箔 HCL-02Z(日立电线注册商标),目标是应用于新一代锂离子电池^[11],其随温度变化的拉伸曲线如图 9 所示。这种铜箔是利用合金的方法在

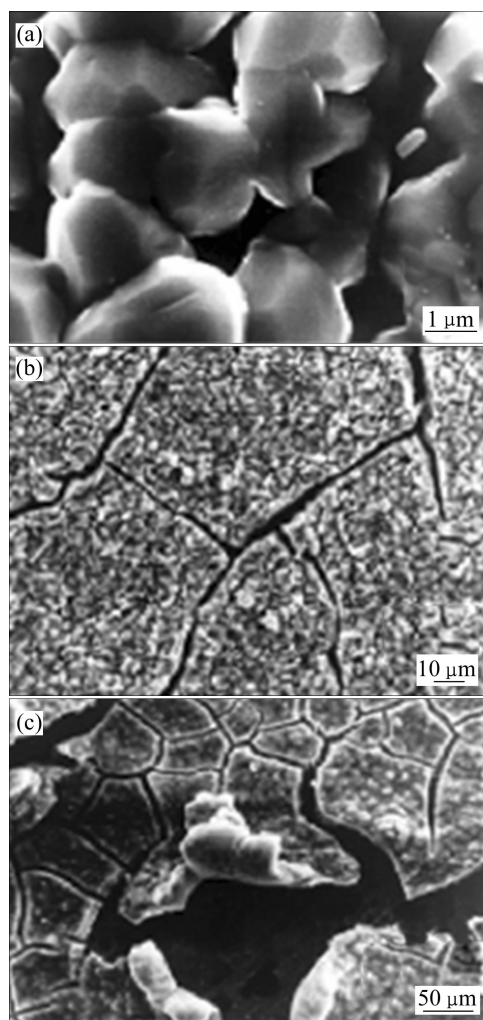


图8 充放电循环前后负极锡材料的 SEM 像^[24]

Fig. 8 SEM images of tin material before and after charge-discharge cycling^[24]: (a) Before cycling; (b) After 2 cycles; (c) After 5 cycles

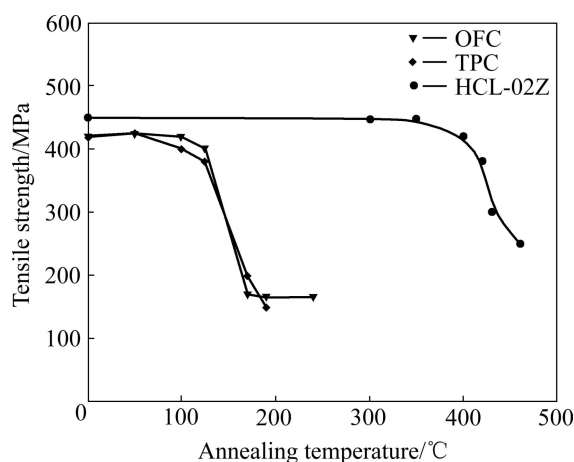


图9 不同铜箔的抗软化曲线^[11]

Fig. 9 Softening resistance curves of different copper foils (OFC: Oxygen free copper; TPC: Tough pitch copper; HCL is registered trademark of Hitachi Cable, Ltd.)^[11]

铜中添加 0.02% 的 Zr 元素, 能提高铜箔的屈服强度 (450 MPa), 尤其这种屈服强度保持到 200 °C 以上, 而其他压延铜箔则在 100 °C 时即开始软化, 即在电池制作过程中发生塑性变形。且这种铜箔的电导率下降不明显 (97% IACS)。但是压延铜箔的制造成本高, 将大大限制其应用。压延铜箔需要改进生产工艺, 降低生产成本, 以满足未来发展要求。

另一方面, 纯电动汽车配备的电池单元数量比混合动力汽车多, 仅铜箔的质量就达 10 kg 以上。因此, 减轻电池上铜箔的质量, 降低铜箔原材料成本, 同时提供高能量密度, 成为对未来锂离子电池用铜箔的又一要求。最主要的方式减小铜箔厚度。目前, 主流锂离子电池铜箔的厚度为 8~10 μm。日本三井金属公司开发出空隙率为 50% 的铜箔^[26], 通过打孔除了可减轻铜箔的质量之外, 还提高了电极材料与集流体的粘合性, 即使长期使用也能确保电池的可靠性。而且, 可在打孔的部分额外添加电极材料, 因此还有助于延长电动汽车的续航里程。这也为用于电动汽车电池的铜箔降低原材料成本, 减轻质量, 提高性能提供了一个发展方向。

5 结语

铜箔是锂离子电池负极集流体的主要材料。铜箔的抗拉强度、伸长率、表面粗糙度、厚度均匀性及外观质量等因素均影响锂离子电池性能。铜箔的发展与锂离子电池产业的发展密不可分, 锂离子电池工业的发展为铜箔特别是高性能铜箔的应用拓展新的空间, 并促进了铜箔产业的发展。

未来几年, 随着电子产品的普及与应用, 以及电动汽车等领域的发展, 将会给锂离子电池和铜箔工业带来强劲的发展动力。新一代锂离子电池在改善全球能源紧缺和地球环境恶化等方面将发挥重要的作用, 也势必推动力锂电池铜箔向着性能更优 (高强度、高电导率和延展性好等)、厚度更薄、成本更低的方向发展。

REFERENCES

- [1] 郑子山, 张中太, 唐子龙, 沈万慈. 锂离子二次电池最新进展及评述[J]. 化学世界, 2004, 45(5): 270-273.
ZHENG Zi-shan, ZHANG Zhong-tai, TANG Zi-long, SHEN Wan-ci. Recent development of lithium ion batteries[J]. Chemical World, 2004, 45(5): 270-273.
- [2] ARMAND B M. Material for advanced batteries[M]. New York: Plenum Press, 1980: 145-146.

- [3] KOKSBANG R, BARKER J, SHI H, SAÏDI Y M. Cathode materials for lithium rocking chair batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 84(1/2): 1–21.
- [4] NAGAURO T, TOZAWA K. Lithium ion rechargeable battery[J]. *Progress in Batteries and Solar Cells*, 1990, 9: 209–217.
- [5] 赵玲艳. 锂离子电池用铜箔的应用与发展现状[J]. *有色金属加工*, 2008, 37(1): 8–10.
ZHAO Ling-yan. Application and development of copper foil in Li-ion battery[J]. *Nonferrous Metals Processing*, 2008, 37(1): 8–10.
- [6] Hitachi Cable Limited. Hitachi Cable develops high-strength, high-temperature-resistant rolled copper foil for next-generation lithium-ion secondary batteries[EB/OL]. <http://www.hitachi-cable.co.jp/en/products/news/20100105.html>. 2011.
- [7] SCROSATI B, WAKIHARA M, YAMAMOTO O. Lithium ion batteries[M]. Tokyo: Kodansha Ltd., 1998: 219–230.
- [8] 牛慧贤. 铜箔在锂离子电池中的应用与发展现状[J]. *稀有金属*, 2005, 29(6): 898–902.
NIU Hui-xian. Application and development of copper foil in Li-ion battery production[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2005, 29(6): 898–902.
- [9] 黄洁. 铜箔的生产技术及发展趋向[J]. *铜业工程*, 2003, 83(2): 83–84.
HUANG Jie. Technology of copper foil manufacturing and its development tendency[J]. *Copper Engineering*, 2003, 83(2): 83–84.
- [10] 李晓敏. 我国压延铜箔的生产与消费[J]. *上海有色金属*, 2010, 31(3): 124–127.
LI Xiao-min. Production and consumption of ductile copper foil in china[J]. *Shanghai Nonferrous Metals*, 2010, 31(3): 124–127.
- [11] Nippon Foil Manufacturing Corporation Limited. High quality rolled copper foil[EB/OL]. http://www.nihonseihaku.co.jp/En/product_copper.html. 2011.
- [12] Hitachi Cable Limited. Rolled Copper Foil for Li-ion Battery and Electromagnetic Shield[EB/OL]. http://www.hitachi-cable.com/products/copper/copper_foil/lithium/index.html. 2011.
- [13] Furukawa Electric Corporation Limited. NC-WS Copper Foil for Lithium-ion Battery[EB/OL]. http://www.furukawa.co.jp/english/tukuru/pdf/nc-ws_s159.pdf. 2011.
- [14] Mitsui Kinzoku Corporate Group. Copper foil[EB/OL]. <http://www.oakmitsui.com/pages/copperFoil/copperFoil.asp>. 2011.
- [15] 许石亮, 张胜华, 金荣涛, 李耀民. 电解铜箔亲水性研究[J]. *有色金属加工*, 2006, 35(3): 1–6.
XU Shi-liang, ZHANG Sheng-hua, JIN Rong-tao, LI Yao-min. Study on hydrophilicity of electrolytic copper foil[J]. *Nonferrous Metals Processing*, 2006, 35(3): 1–6.
- [16] Furukawa Electric Corporation Limited. Responding to surging demand for Lithium-ion batteries for electric vehicles[EB/OL]. http://www.furukawa.co.jp/english/what/2011/mate_110201.htm#searchform. 2011.
- [17] 卢毅屏, 夏自发, 冯其明, 龙涛, 欧乐明, 张国范. 废锂离子电池中集流体与活性物质的分离[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(6): 997–1001.
LU Yi-ping, XIA Zi-fa, FENG Qi-ming, LONG Tao, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan. Separation of current collectors and active materials from spent lithium-ion secondary batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(6): 997–1001.
- [18] LEE J H, KIM W J, KIM J Y, LIM S H, LEE S M. Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(1): 353–358.
- [19] KIM Y L, SUN Y K, LEE S M. Enhanced electrochemical performance of silicon-based anode material by using current collector with modified surface morphology[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(13): 4500–4504.
- [20] WANG Lian-bang, KITAMURA S, OBATAB K, TANASEA S, SAKAIA T. Multilayered Sn-Zn-Cu alloy thin-film as negative electrodes for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 141: 286–292.
- [21] HUGGINS R A. Lithium alloy negative electrodes formed from convertible oxides[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 113/115: 57–57.
- [22] SCROSATI B, GARCHE J. Lithium batteries: Status, prospects and future[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 2419–2430.
- [23] NESPER R. Structure and chemical bonding in zintl-phases containing lithium[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1990, 20(1): 1–45.
- [24] WINTER M, BESENHARD J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45: 31–50.
- [25] BESENHARD O J, YANG J, WINTER M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 68(1): 87–90.
- [26] Nippon Foil Manufacturing Corporation Limited. Perforated metal foil for use as electrode collectors in lithium ion batteries[EB/OL]. http://www.nihonseihaku.co.jp/En/development_battery.html#header_contents. 2011.

(编辑 龙怀中)