第 48 卷第 10 期
2020 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 10
October，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200096

综 合 评 述

固态薄膜电池研究进展

周抒予，于文华，孙 闯，吴爱民，黄 昊

(大连理工大学材料科学与工程学院，辽宁省能源材料及器件重点实验室，辽宁 大连 116024)

摘 要：目前，固态薄膜电池的研究主要集中在低阻抗电极/电解质界面的构建和高离子电导率固体电解质的开发。介绍了固态薄膜电池的结构设计和离子传输机理，在此基础上讨论了负极膜、正极膜和固体电解质膜的研究进展，最后总结了电极/电解质界面问题及其改进策略。

关键词：固态电池；薄膜电池；固体电解质；界面问题
中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1521–15
网络出版时间：2020–07–13

Research Progress of Solid-state Thin-film Batteries and Related Interfaces

ZHOU Shuyu, *YU Wenhua*, *SUN Chuang*, *WU Aimin*, *HUANG Hao*
(School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Energy Materials and Devices (Liaoning Province), Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Recent research work of solid-state thin film batteries mainly focus on the construction of electrode/electrolyte interfaces with a low impedance and the development of solid electrolytes with a high ionic conductivity. In this review, the structure design and ion transport mechanism of solid-state thin film battery were introduced. The research progress of anode film, cathode film and solid electrolyte film were represented. In addition, some problems of electrode/electrolyte interfaces and their improvement strategies were also summarized.

Keywords: solid-state batteries; thin-film batteries; solid electrolyte; interface problem

近年来，商用液态锂离子电池在电子产品、电动汽车等方面屡次出现严重的安全事故，这些隐患根源于锂离子电池内部采用易燃的有机电解液，当电池发生过充放电、短路等现象时会发生燃烧甚至爆炸[1]。虽然通过添加阻燃剂、采用耐高温陶瓷隔膜、优化电池结构设计等措施能在一定程度上提升液态锂离子电池的安全性，但无法从根源上消除安全隐患[2]。因此，采用不易燃的固体电解质替代可燃的有机电解液才是提高锂电池安全性及可靠性的有效途径。然而，传统的体型固态电池通常采用涂布、挤压、高温烧结等制备工艺，复合电极结构中的活性材料、固体电解质及导电材料以颗粒混合物形式存在，难以保证电极/电解质界面接触良好，导致界面电阻较大等问题[3]。

为了提高固态电池的能量密度及功率密度，利用多种薄膜制备技术在衬底上依次沉积成膜，制备出固态薄膜电池。固态薄膜电池通过原子态或分子态沉积所形成的膜层致密、内应力小，减少了体型固态电池固界面上的微观缺陷，有效降低了锂离子在电极/电解质界面处的迁移电阻，从而提升快速充放电能力。此外，固态薄膜电池可设计性较高，可通过独特的结构设计来增大单位面积内电极活性物质的负载量，缩短锂离子扩散半径，进一步提高电池的能量密度及充放电速率[4]。固态薄膜电池的开

收稿日期：2020–02–21。　修订日期：2020–04–17。
基金项目：江苏省自然科学基金(BK20191167)；国家自然科学基金(51171033)；中央高校基本科研业务费重点实验室专项经费(DUT20LAB123)。
第一作者：周抒予(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：黄 昊(1974—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–02–21.　**Revised date:** 2020–04–17.
First author: ZHOU Shuyu (1995–), male, Master candidate.
E-mail: zsy296@mail.dlut.edu.cn
Correspondent authors: HUANG Hao (1974–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: huanghao@dlut.edu.cn

发与应用，是解决未来智能卡、传感器、微电子器件能量需求的有效方式，具有广阔的应用前景。本工作将对固态薄膜电池的结构和分类、离子传输机理、电极材料及电解质材料、电极/电解质界面进行介绍。

1 结构及分类

如图 1 所示，固态薄膜电池的结构比液态锂离子电池简单，它不需要电解液和隔膜，只由集流体、正极、固体电解质和负极构成，其中集流体厚度仅为数十或数百纳米，必须采用导电性高、电化学稳定性好且力学性能优良的材料制备。Pt 是性能最佳的集流体，但由于其造价昂贵而无法大规模应用。目前由于正极材料电导率相对较低，采用较多的为 Pt/Ti、Pt/Cr 双层集流体，而负极材料的电子传导能力较强，因此对集流体的要求较低。正极膜的厚度根据电池设计容量而改变，但是受正极膜中离子传输速率的制约，正极膜的厚度不超过 50 μm。固体电解质一般具有一定浓度的点缺陷或采用特殊结构设计，从而为离子提供快速传输通道，大多数无机固体电解质膜的厚度在 2~3 μm。负极大多为金属锂、合金或氧化物等，厚度也在微米级。因此，若不考虑封装层厚度，采用无机电解质的固态薄膜电池的厚度不超过百微米[5]。

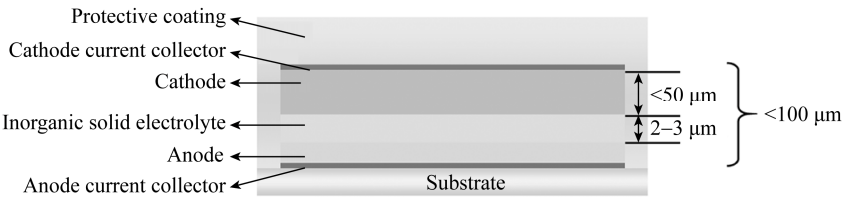


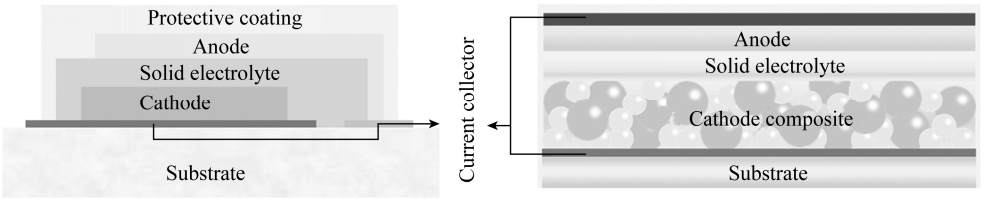
图 1 固态薄膜电池结构[1]

Fig. 1 Structure diagram of solid-state thin-film battery[1]

电池的结构极大影响了电池的性能，密切关系到电池的容量及 Li^+的传输效率，最优化的结构设计是实现高性能固态薄膜电池的关键因素。固态薄膜电池根据其结构设计不同分为包裹结构、直立结构及三维(3D)结构。

Bates 等[6]设计出一种经典的包裹式固态薄膜电池结构。如图 2a 所示，在衬底上先沉积 2 层正负极集流体，而后依次沉积正极、固体电解质和负极膜，最后在固态薄膜电池外表面涂上一层保护层以此来隔绝空气中的水蒸气和氧气等。包裹结构的固态薄膜电池适用于大多数正负极体系，和多数器件兼容且易于集成，但需要复杂的掩模系统来制备不同形状的功能层，对薄膜沉积的尺寸和精度要求较高。

Nakazawa 等[7]采用直流溅射和射频溅射的方法，制备出直立式的固态薄膜电池。如图 2b 所示，直立结构采用逐层依次沉积的方式，各功能层尺寸相近，保证了有效接触面积的最大化，从而使固态薄膜电池的能量密度及循环寿命得到大幅提升。此外，较大的正负极膜层面积便于固态薄膜电池的连接使用。由于正负极与电解质层接触面积较大且尺寸相近，直立结构的固态薄膜电池极易产生短路，不易封装，因此对功能层的均匀性及薄膜致密度要求较高，难以应用于实验研究与实际生产。



(a) Solid-state thin-film battery with wrapped structure (b) Solid-state thin-film battery with vertical structure

图 2 固态薄膜电池的包裹式结构及直立式结构[4]

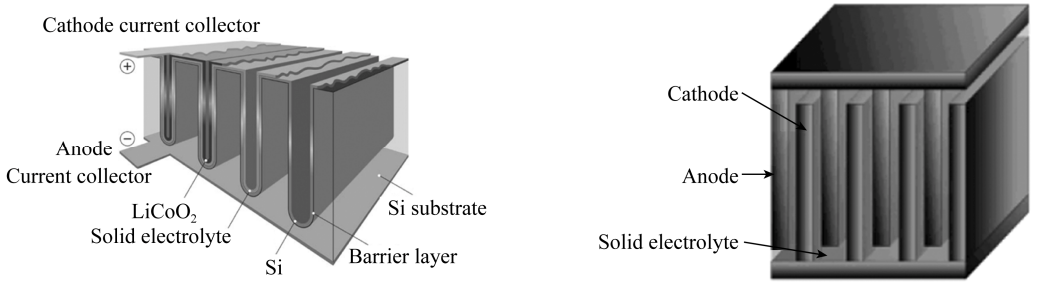
Fig. 2 Solid-state thin-film battery with wrapped structure and vertical structure[4]

包裹结构及直立结构的固态薄膜电池受限于平面几何结构，无法满足近年来快速发展的微机电系统(MEMS)、微型医疗器械、传感器等领域对微电源的需求，因此人们提出了 3D 固态薄膜电池的概念。3D 固态薄膜电池通过独特的构架设计，增大了电极堆积密度及界面接触面积，并缩短了锂离子扩

散距离，从而提升电池能量密度、充放电速率及机械特性，为电池与微器件的一体化应用提供有效的解决方式。3D 结构根据其形态不同可分为微孔状、叉指状、阵列状及纤维状。

Nathan 等[8]研制了硅衬底微加工的三维结构，这种微孔状结构是采用各向异性刻蚀技术在硅基底上构建很多规则排列的微通道，再依次溅射正极集流体、正极、固体电解质、负极和负极集流体。这种构架的 3D 固态薄膜电池有着明显的优势：1) 硅衬底结构稳定不易形变，可直接集成至芯片；2) 有效利用了衬底的整个表面，增大了单位体积活性物质的负载量；3) 可通过改变刻蚀样式、微孔的数量及孔径来调节面积增益因子，提升电池的能量密度。此外，这些可控的微孔为电池之间的绝缘隔离提供支撑。如图 3a 所示，Notten 等[9]对硅衬底进行大面积各向异性刻蚀，随后将电池各功能层沉积在高度结构化的基板内部，并采用有效的阻隔层来防止锂离子渗入 Si 基底，形成的微孔状固态薄膜电池的能量密度有望达到 5 mW·h/(μm·cm^{-2})。

叉指状 3D 固态薄膜电池由 Wang 等[10]于 2004 年首次提出，在 Si/SiO_2 衬底上涂覆光刻胶，经过曝光、显影及坚膜后得到叉指状图形，在其表面沉积各功能层即可得到叉指状 3D 固态薄膜电池(图 3b)。叉指结构可制成多种形貌，能包覆不同的活性材料，且光刻工艺较为成熟，适合工业化生产，但存在放电不均匀，漏电流较大等问题。



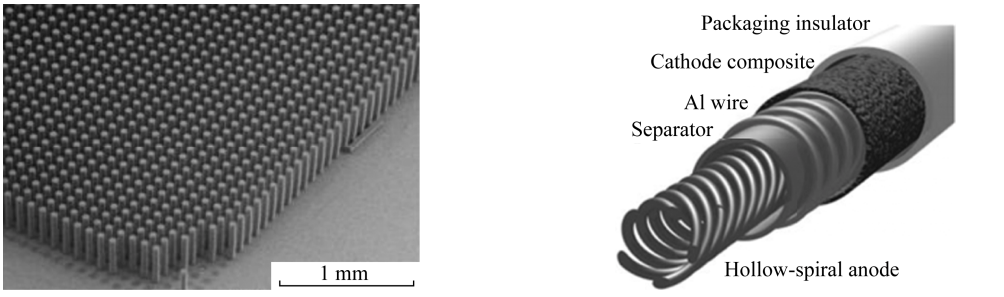
(a) Solid-state thin-film battery with microporous structure[9]　(b) Solid-state thin-film battery with interdigital structure[11]

图 3　微孔状及叉指状固态薄膜电池

Fig. 3　Solid-state thin-film battery with microporous structure and interdigital structure

阵列状 3D 固态薄膜电池是在覆盖微/介孔模板的平面衬底上，通过薄膜制备技术沉积集流体和电极层，获得自支撑的阵列状 3D 结构，去除模板后继续沉积固体电解质及电极功能层，最终制备得阵列状 3D 固态薄膜电池。阵列状结构有效增加了电极与固体电解质间的接触面积，但由于纳米棒分布密集且较为脆弱，在大电流下进行充放电容易造成局部破坏。如图 4a 所示，Wang 等[10]通过掩膜法制备出高纵横比(约 10:1)的碳柱，碳柱具有均匀分布及良好的轮廓，所形成的 C-MEMS 阵列电极表现出优异的可逆脱嵌锂的能力。

纤维状 3D 固态薄膜电池是以碳纤维、SiC 或铬镍铁合金为纤维基底，采用磁控溅射或电子束蒸发技术在纤维基底上沉积薄膜层[12]。这种结构具有较大的长径比、可弯曲性和可缠绕性，以及高能量密度及稳定的容量保持率，能够大大提高设备的空间利用率。为了提高纤维状 3D 固态薄膜电池的体积能量密度，同时避免电池因充放电体积膨胀导致活性物质层破裂脱落，一般将数百或数万根纤维复合组装成高能量输出的电池。Kwon 等[13]设计出具有空心多螺旋电极的电缆型柔性锂离子电池(图 4b)，这种设计可以提高电解质与电极的接触面积，中空



(a) Solid-state thin-film battery with arrayed structure[10]　(b) Solid-state thin-film battery with fibrous structure[13]

图 4　阵列状[10]和纤维状[13]固态薄膜电池

Fig. 4　Solid-state thin-film battery with arrayed structure and fibrous structure

结构可以缓冲外部机械变形。另外，由于螺旋结构类似于弹簧结构，因此这种螺旋结构提高了电池的延展性和伸缩性。

随着电池与器件一体化研究的深入，这些电池结构必将更深入而广泛地应用于固态薄膜电池中，显著提高其性能与实用价值。然而，目前单芯固态薄膜电池的制备成本较高、单体电池容量和能量较低(<10 mA·h，50 mW·h)、工作电压低(<5 V)，难以实现大规模生产及应用。因此，优化固态薄膜电池结构设计是实现其产业化发展的关键技术。一方面，可通过改变各膜层的物理结构来提高储锂容量及充放电速率，拓宽固态薄膜电池在微机械和微型芯片等领域的应用潜力；另一方面，可采用多层叠加的堆垛型结构设计将多个电池单体串联，实现高电压输出及容量成倍提升。相信在快速制模及薄膜封装技术的不断发展下，固态薄膜电池将实现高效率生产和大规模应用。

2 离子传输机理

固态薄膜电池充放电过程中发生的电化学反应包括电荷转移、相变、载流子(包括电子、锂离子、空穴等)传输，其中锂离子需要在固体电解质内部及固体电解质/电极界面传输，这是固态薄膜电池动力学过程中最慢的步骤，因此研究锂离子在固态薄膜电池中的传输机理至关重要。

2.1 缺陷化学

固体电解质的缺陷化学是理解离子传输机理的基础，由于离子在固体电解质中的传输一般需要通过空位、间隙、晶界等介质和通道进行，因此离子的传输通常依赖于点缺陷的浓度和分布。如图 5 所示，空间结构中存在的点缺陷包括空位、间隙、Schottky 缺陷、Frenkel 缺陷、取代缺陷等。Schottky 缺陷是位于晶格点阵上的原子由于热振动等因素扩散到晶体表面，在内部留下空位，一般是阴离子与阳离子空位成对出现。Frenkel 缺陷是位于晶格点阵上的原子扩散至间隙位点，从而留下一个空位，空位与间隙原子形成一个缺陷对。取代缺陷是外来原子取代晶格点阵上的一个原子，当取代原子与被取代原子电荷不等时，需要产生空位或者间隙，使被取代原子得失电子达到电荷平衡[14]。

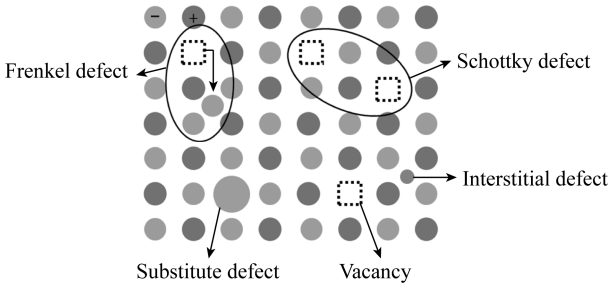


图 5 固体电解质中的点缺陷类型[14]

Fig. 5 Types of point defects in solid electrolytes[14]

对于电荷态为 q 的缺陷直径 d，其形成能 $\Delta H_{\mathrm{d,q}}$ 由式(1)计算[15]：

$$\Delta H_{d,q}(E_{\mathrm{F}},\{\mu_i\}) = E_{d,q} - E_0 - \sum_i n_i\mu_i + q(E_{\mathrm{v}} + E_{\mathrm{F}}) \quad (1)$$

其中：$E_{d,q}$ 是缺陷超胞的总能量；E_0 是原始超胞的总能量；μ_i 和 n_i 分别是第 i 种原子的化学式及其增加(n_i 为正值)或减少(n_i 为负值)的数量；E_{v} 和 E_{F} 是价带顶及相对于价带顶的 Fermi 能级。固体电解质中点缺陷的形成由离子部分占据位点、元素掺杂或替代以及电化学反应引起。大多数固体电解质都存在离子部分占据位点的现象，这将形成大量空位。例如，β-Li_3PS_4 中锂离子在 4*c* 和 4*b* 位的占有率分别为 32%和 68%。$Li_{10}GeP_2S_{12}$(LGPS)固体电解质中锂离子在 8*f* 和 16*h* 位的占有率分别为 64%和 69%。在石榴石 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)中，锂离子的四面体位点(24*d*)和八面体位点(48*g*)分别占 80%和 40%。当固体电解质中存在元素掺杂或替代时，这可能会导致固体电解质中出现各种点缺陷，从而优化其电导率或其他性能。例如，在 LLZO 的 La^{3+}位置掺杂 Sr^{2+}，发生缺陷反应：

$$2SrO + 2La_{La}^{\times} + Li_2O + 2\square \rightarrow 2Sr_{La}^{'} + 2Li^{\cdot} + La_2O_3 \quad (2)$$

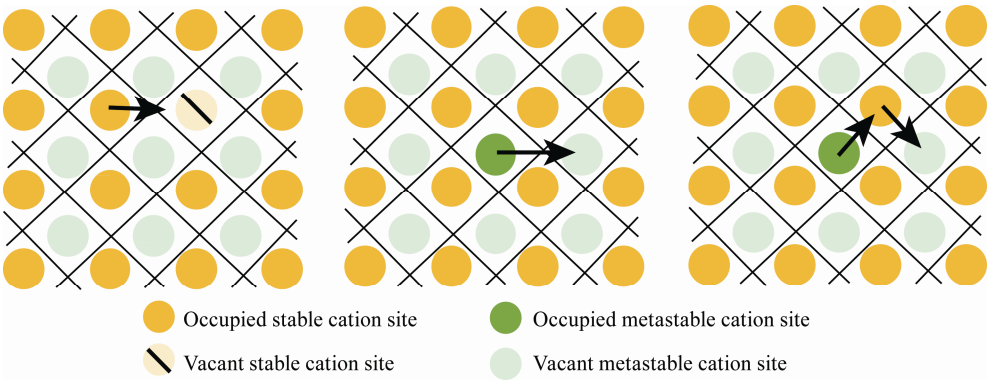
其中：×代表电中性；□代表空位；′代表负电荷；•代表正电荷。因此，在 LLZO 中存在 $Sr_{La}^{'}$ 和间隙锂离子缺陷。当固体电解质在极端条件(如低氧分压)、电极电势或电池充放电的激励下，可能会发生缺陷反应。考虑到电极电位的影响，Shi 等[16]探索了 Li_2CO_3 晶体中的缺陷热力学和相关扩散机制。研究表明：当施加电压低于 0.98 V 时，锂离子间隙(Li_i^+)是主要的扩散载流子，而当施加电压高于 3.98 V 时，锂离子空位成为主要的扩散载流子。

2.2 离子扩散机制

固体电解质的离子扩散机制是理解离子扩散的重要基础，因为离子扩散率的高低依赖于相应的扩散机制。固体电解质中的离子扩散机制主要分为 3 类：空位跳跃机制、直接间隙机制及间隙推填机制[15]。

空位跳跃机制是离子晶体中锂离子从一个稳态阳离子位点跳跃到稳态阳离子空位，从而实现离子

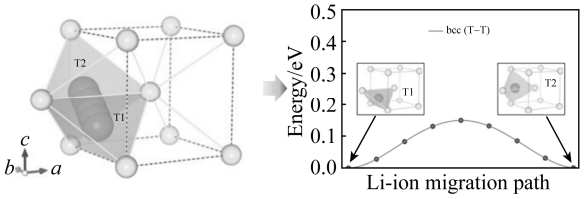
的扩散(图 6a)。空位跳跃机制比间隙机制需要更大的活化能，因此具有 Schottky 缺陷的固体电解质具有较低的离子电导率。直接间隙机制是位于亚稳态阳离子位点的锂离子跃入到亚稳态阳离子空位中(图 6b)，锂离子跳动时需要将晶格点阵上相邻位置处的原子挤开，晶格发生局部瞬时畸变，因此锂离子发生间隙扩散时需克服畸变产生的能量势垒。Wang 等[17]比较了锂离子在不同 S^{2-}晶体类型中间隙扩散的能量势垒(图 7a~图 7c)，发现锂离子在四面体间隙位点是最稳定的，并且沿着 2 个相邻的共面四面体进行间隙扩散(T–T 路径)的能量势垒最低(仅为 0.15 eV)。当亚稳态阳离子位点上的锂离子将晶格点阵上的稳态阳离子推到间隙位，而自身填入晶格点阵位置时，这种扩散方式称为间隙推填机制。Mouta 等[18]采用经典原子准静态计算，推断 Li_3OCl 固体电解质中的主要缺陷为 LiCl Schottky 缺陷对，由于电荷补偿机制，Schottky 缺陷可以提高间隙锂离子缺陷浓度，并计算出间隙推填机制跃迁时势垒约为 0.1 eV。



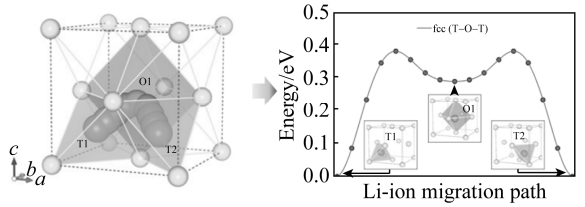
(a) Vacancy jumping mechanism　(b) Direct interstitial mechanism　(c) Interstitialcy mechanism

图 6　固体电解质中的离子扩散机制[15]

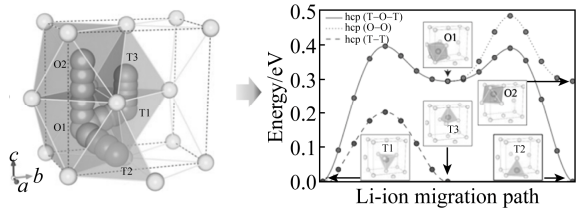
Fig. 6　Cation migration mechanisms in solid electrolyte[15]



(a) Transport path of lithium ion in bcc



(b) Transport path of lithium ion in fcc



(c) Transport path of lithium ion in hcp

bcc—Body centered cubic crystal structure; fcc—Face centered cubic crystal structure; hcp—Hexagonal close packed crystal structure.

图 7　锂离子在不同晶体结构中的传输路径[17]

Fig. 7　Transport paths of Li^+ in different crystal structures[17]

对于半径较小的锂离子而言，主要通过扩散能垒较低的间隙机制进行迁移。尽管锂离子是半径最小的离子之一，但仍比电子半径大 10 个数量级($r(Li^+)\approx5.9\times10^{-11}$ m，$r(e^-)\approx10^{-22}$ m)。因此，与电化学反应中的电子传导相比，锂离子的扩散是决定电化学反应速率的过程。

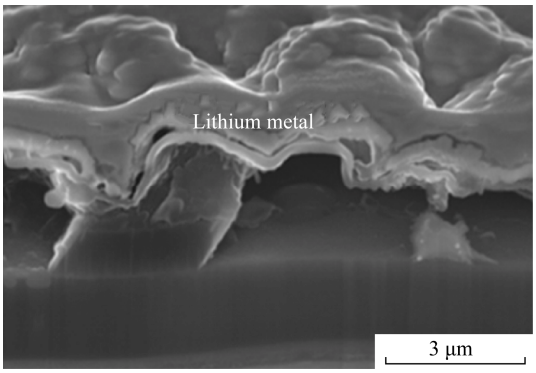
3　电极膜

3.1　锂金属负极膜

固态薄膜电池采用具有较高机械强度的固体电解质，在循环过程中能够有效抑制锂枝晶的生长，不会发生短路甚至爆炸等问题，使锂金属在固态薄膜电池的应用成为可能。锂金属具有低的电极电势[–3.04 V *vs.* 标准氢电极(NHE)]、高的理论比容量(3 862 mA·h/g)及低密度(0.59 g/cm^3)的优势[19]，因此固态薄膜锂电池是追求能量密度的有效方案。

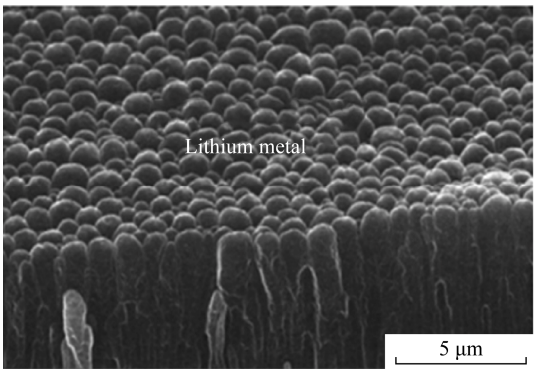
由于锂金属的熔点较低(180 ℃)，非常容易与水和氧气反应，从而对锂金属膜的制备设备和环境有苛刻的要求[20]。锂金属负极膜目前主要采用真空热蒸镀及电化学沉积的方法进行制备。真空热蒸镀是将锂金属和衬底共同置于真空腔室内，通过加热使

金属锂蒸发或升化，最终在衬底上沉积成膜。在蒸镀过程中沉积到基底的粒子能量较小，从而减少了对电解质膜层的轰击损伤。如图 8a 所示，Glenneberg 等[21]通过真空热蒸镀沉积锂的方式制备出 MoO_3/锂磷氧氮(LiPON)/Li 体系的固态薄膜电池，锂金属层在静态弯曲(f=1/1 800 Hz)的条件下仍能保持膜层结构完好。电化学沉积是在固态薄膜无锂电池系统中，正极脱出的锂离子通过电化学反应的方式可逆地在负极集流体上进行沉积和剥离。这种设计可进一步减少电池的质量及空间，显著提升能量密度。然而，在首次电循环过程中形成的固体电解质界面膜(SEI)很不稳定，会消耗大量活性锂，导致其 Coulomb 效率及循环容量保持率较低[22]。Porthault 等[23]通过电化学沉积制备出纳米棒结构的锂金属(图 8b)，纳米棒均垂直于基底表面定向生长，高度约为 8~9 μm。



Deposition rate: 2 nm/s; Air pressure: 3×10^{-3} Pa; Deposition time: 800 min.

(a) Porous lithium metal films prepared by vacuum thermal evaporation[21]



Current density: 0.5 mA/cm^2; Deposition time: 4 h.

(b) Verticall grown lithium nanorods prepared by electrochemical deposition[23]

图 8 真空热蒸发及电化学沉积制备的锂金属膜

Fig. 8 Lithium metal films prepared by vacuum thermal evaporation and electrochemical deposition

3.2 正极膜

固态薄膜电池的正极膜分为二元化合物及插层化合物。金属硫化物 TiS_2 为二元化合物的典型代表，由于其高理论比容量(239 mA·h/g)、高放电平台(2.1 V)以及高锂离子扩散系数(10~12 m^2/s)等优点，成为最早被开发的第一代正极膜[24]。Ohtsuka 等[25]将插层化合物 $LiCoO_2$ 作为固态薄膜电池的正极，因其优异的循环性能及成熟的制备技术，成为目前商业化固态薄膜电池正极的首选。然而，二维平板式结构的 $LiCoO_2$ 实际比容量较低(约 110 mA·h/g)，难以满足未来微电子器件的能量需求。Xue 等[26]通过水热锂化法在 Co_3O_4 纳米片上生长出纳米墙阵列，组装的 3D $LiCoO_2$//$Li_4Ti_5O_{12}$ 固态薄膜电池在 10 C 的倍率下经过 1 000 次循环仍可提供 104.6 mA·h/g 的高可逆容量，并在 0.1 C 倍率下实现 81.8%的容量保持率(图 9a 和图 9b)，这种优异的电化学性能源于三维自支撑正极不仅可以显著增加正极与电解质之间的接触面积，还为氧化还原反应和快速离子传输提供了更多的位点和通道(图 9c)。

4 固体电解质膜

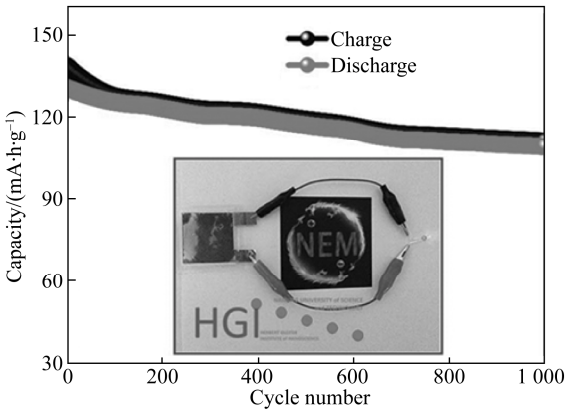
固体电解质是全固态锂电池的核心组件，具有高离子电导率、高锂离子迁移数、良好的热稳定性、机械性能和电极兼容性的固体电解质，是发展固态薄膜电池的必要条件。固体电解质主要包括氮化物、氧化物以及硫化物，本节以最典型的无机锂磷氮氧(LiPON)、$Li_{3x}La_{(2/3)-x}TiO_3$ (LLTO)及 LLZO 固体电解质为例进行介绍。

4.1 LiPON

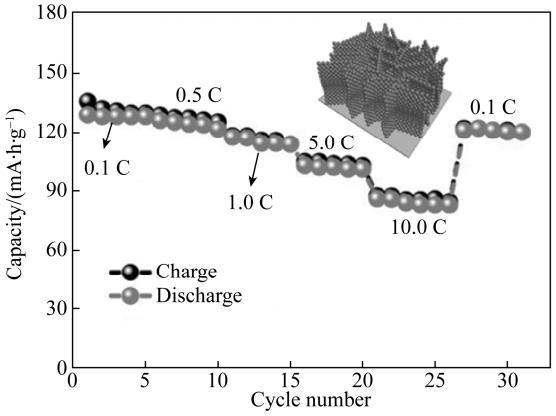
1992 年，Bates 等[27]首次在高纯氮气中，通过射频磁控溅射高纯的 Li_3PO_4 靶得到了相对稳定的 LiPON 电解质薄膜，制备原理如图 10a 所示。该电解质材料具有良好的综合性能，室温离子电导率为 2.3×10^{-6} S/cm，电化学窗口达 5.5 V，热稳定性高，且与 $LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$ 等常用正极和 Li 金属负极相容性良好[28]。因此，非晶的 LiPON 被认为是固态薄膜电池电解质材料的最佳候选。

LiPON 综合性能优良，但其较低的离子电导率限制了薄膜电池的进一步发展。提高 LiPON 电解质的离子电导率主要有 2 种方法：1) 提高 N 含量。如图 10b 所示，N 原子部分取代了 Li_3PO_4 四面体结构中的 O 原子，形成氮双配位键（P—N=P）或氮三配位键(P—N <$^{P}_{P}$)。因此，N 含量的提高一方面增加了 LiPON 薄膜中的孔隙率及网状交联结构，另一方面导致可与锂离子形成离子键的氧含量降低，使

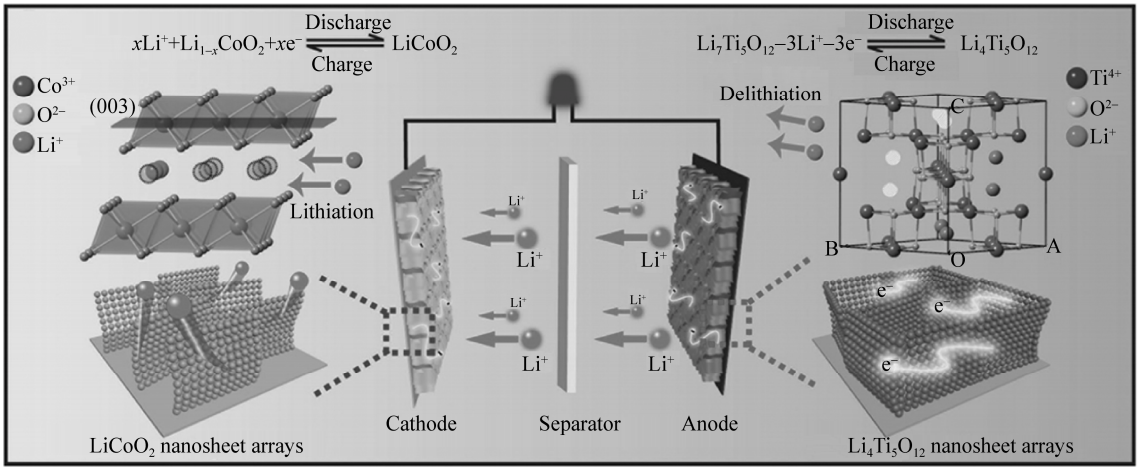
自由移动的 Li^+含量升高，从而提高了离子电导率[29]。目前为止，科研人员通过射频磁控溅射方式得到最高的 N 的掺杂量约为 6% (质量分数)。2) 异质元素掺杂。在 LiPON 中引入过渡金属元素(如 Ti[30]、Al[31]、W[32]等)和其他非金属元素(Si[33]、S[34]、B[35]等)增强了电解质中的网络交联结构，进一步增加了锂离子迁移的通道，从而导致电解质膜的离子电导率增大。Joo 等[35]采用 S 替代 P 的方式制备了 $Li_{0.29}S_{0.28}O_{0.35}N_{0.09}$ 化合物，室温离子电导率达 2.0×10^{-5} S/cm，电化学窗口高达 5.5 V。



(a) Cycle performance of a 3D $LiCoO_2/Li_4Ti_5O_{12}$ full cell



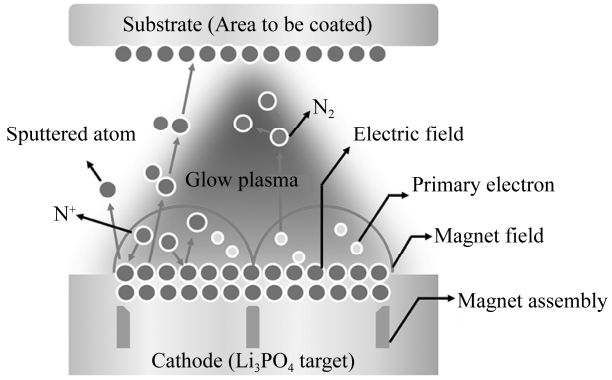
(b) Rate performance of a 3D $LiCoO_2/Li_4Ti_5O_{12}$ full cell



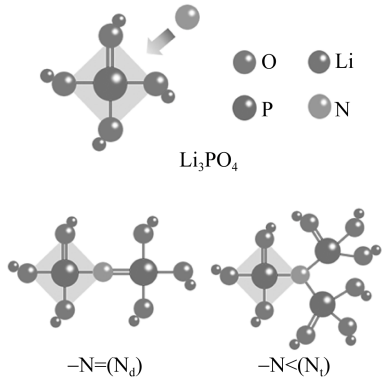
(c) Schematic illustration of a 3D $LiCoO_2/Li_4Ti_5O_{12}$ full cell with efficient redox reactions and fast charge transport

图 9　三维 $LiCoO_2//Li_4Ti_5O_{12}$ 全电池的电化学性能[26]

Fig. 9　Electrochemical performance of a 3D $LiCoO_2//Li_4Ti_5O_{12}$ full cell[26]



(a) Schematic diagram of LiPON prepared by magnetron sputtering



(b) Schematic diagram of two bonding modes of N elements in LiPON

图 10　LiPON 的磁控溅射原理及其结构示意图[29]

Fig. 10　Principle of magnetron sputtering of LiPON and its structure diagram[29]

尽管近年来基于 LiPON 的固态薄膜电池已经实现商业化，但目前得到的 LiPON 固体电解质薄膜的离子电导率大多为 10^{-6} S/cm 量级，难以实现大电流充放电。此外，LiPON 对空气中水汽和二氧化碳的敏感性使其较难存储。因此，在温和条件下制备大容量的固态薄膜电池得到更多的关注，这对于提高 LiPON 的实用性具有重要意义。

4.2 LLTO

$Li_{3x}La_{(2/3)-x}TiO_3$(LLTO)固体电解质属于典型的钙钛矿结构，具有结构稳定、电化学窗口宽、电子电导率低等优势，此外，其室温离子电导率较高，可达 1×10^{-3} S/cm[36]。

LLTO 固体电解质与金属锂负极间的稳定性较差，这是限制 LLTO 实际应用的瓶颈问题。在低于 1.8 V *vs*. Li/Li$^+$的电压下，金属锂能够将 Ti^{4+}部分还原为 Ti^{3+}而引入电子电导，因此，必须用其他元素代替 Ti 以提高电化学稳定性[37]。Chen 等[38]合成了一种新的钙钛矿型固体电解质 $Li_{3/8}Sr_{7/16}Ta_{3/4}Zr_{1/4}O_3$ (LSTZ)，由于 Zr^{4+}和 Ta^{5+}的氧化态稳定且不易被还原，因此它能与锂稳定接触。同时，LSTZ 在高于 1.0 V *vs*. Li/Li$^+$的电压下稳定存在，与许多低电位的负极材料兼容，具有较高的电化学稳定性。

为了保持高离子电导率，在制备 LLTO 膜时需要进行高温退火(>1 000 ℃)[39]。然而在高温退火过程中，LLTO 容易与 O_2 发生反应形成 Li_2O 并出现 TiO_2 等杂相，影响膜层化学配比和离子电导率。同时，高温退火产生的界面层和内应力容易导致膜层破裂。因此，LLTO 膜的制备工艺成为当前的研究热点。相关研究人员通过不同的制备方法和工艺条件来优化 LLTO 膜的电化学性能，表 1 列举了已报道的 LLTO 膜的制备方法、工艺条件、技术特点及相应的室温离子电导率。

表 1 LLTO 固体电解质不同制备方法的性能对照表

Table 1 Comparison of properties of LLTO solid electrolyte prepared by different methods

Preparation method	Process condition	Technical characteristics	*d*/nm	σ/(S·cm^{-1})
Magnetron sputtering[40]	Power: 80 W; Pressure: 1 Pa (70% Ar+30% O_2, in volume fraction); 300 ℃ annealed	Wide selection of substrates; Good film-based adhesion; Easy to operate but low target utilization	165	5.25×10^{-5}
Sol–gel method[41]	Mole ratio n(La(OPr^i)$_3$):n(Li):n(Ti(OPr^i)$_4$): n($C_2H_6O_2$):n(H_2O)=0.5:0.5:1.0:35.0:2.0; Temperature: 600~1 300 ℃	Low preparation temperature; Uniform product composition; High purity, but difficult to control	800	10^{-8}–10^{-7}
Pulsed laser deposition (PLD)[42]	Frequency: 10 Hz; Power density: 2 J/cm^2; Substrate: $NdGaO_3$ (110)	Good component retention; High deposition rate; High purity but difficult to deposit in large area	120	6.70×10^{-4}
E-beam evaporation[43]	Pressure: 7×10^{-2} Pa [V(O_2)/V(Ar)=1:2)]; Power: 600 W; Heat treatment at 100 ℃	High deposition rate; High film purity but expensive equipment	1 500	1.80×10^{-7}
Atomic layer deposition (ALD)[44]	Temperature: 225 ℃; Substrate: Si (100)	Film with high uniformity; Accurate film thickness control but low deposition rate	200	2.00×10^{-8}

d is film thickness; σ ion conductivity at room temperature.

4.3 LLZO

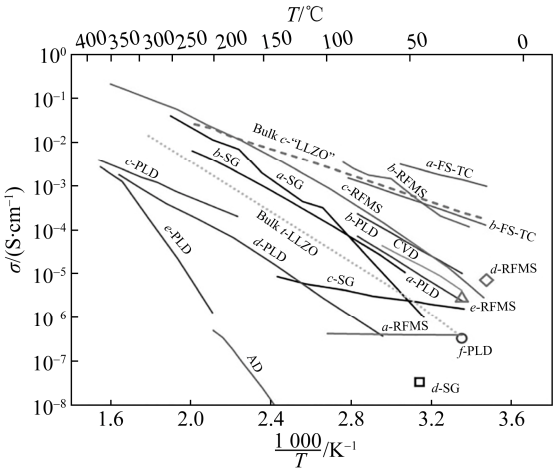
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)是最典型的石榴石型固体电解质，因其较高的离子电导率(10^{-3} S/cm)、较高的化学稳定性和与电极材料良好的相容性[45]而受到研究者的青睐，并成功应用于一些二次锂离子全固态电池中。

LLZO 薄膜化的最大优势在于降低了欧姆电阻，甚至低于液态电解液。电解质阻抗与电导率的关系为：

$$R=\frac{1}{\sigma}\times\frac{t}{A} \tag{3}$$

其中：R 为阻抗；σ 为离子电导率；t 和 A 分别为电解质膜的厚度及面积。因此，对于电导率为 10^{-3} S/cm 的 LLZO 固体电解质，若要将其阻抗做到与传统电解液相当，LLZO 的厚度需要做到 1.2~4.0 μm。

图 11 总结了不同 LLZO 制备方法在不同温度下所达到的离子电导率[46]，其中通过火焰喷雾热解法结合流延法可以制备低晶界电导率的致密 LLZO 膜。但是，LLZO 膜较高的面积/体积比会加速 Li_2O 挥发，而较低的煅烧温度(<900 ℃)导致其结晶度和致密度降低[47]，造成膜层柔韧性较差，极大地限制了它们的可扩展性和在可穿戴电子设备中的使用潜力。为了解决柔性化应用的问题，目前多数研究人员采取的策略是将 LLZO 与锂离子导电聚合物进行复合。Xie 等[48]设计了灌浆结构的柔性石榴石基电解质膜，该柔性电解质膜主体为石榴石陶瓷块，缝隙通过苯乙烯–丁二烯共聚物(SBC)连接，通过调节 LLZO 的尺寸能有效地将应变能控制在 LLZO 的断裂韧性以下，从而消除随机裂纹。



SG: Sol–gel; PLD: Pulsed laser deposition; CVD: Chemical vapor deposition; RFMS: Radio frequency magnetron sputtering; AD: Aerosol deposition; FS-TC: Flame spray+tape casting.

图 11　不同方法制备 LLZO 膜的离子电导率随温度变化[46]

Fig. 11　Ionic conductivity *vs*. temperature of LLZO films prepared by different methods[46]

为了进一步提高 LLZO 的离子电导率，相关研究人员采用复合第二相材料和掺杂改性的策略。Zhang 等[49]将纳米级 Ta 掺杂 LLZO (LLZTO)与无锂盐的聚环氧乙烷(PEOs)复合，其中纳米级锂离子导电颗粒的 Li^+可被聚合物吸收，这增加了 LLZTO 表面上作为移动载流子的锂空位，从而提高了整体电导率(30 ℃达到 2.1×10^{-4} S/cm)，以其作为固体电解质，组成的 $LiFePO_4$/PEO:LLZTO/Li 具有 345 W·h/kg 的高能量密度。掺杂改性也是提高 LLZO 离子电导率的另一种方法，其中 Li 位及 Zr 位掺杂是目前研究的热点。Bernuy-lopez 等[50]用 Ga 部分取代 Li，制备出 $Li_{6.55}La_3Zr_2Ga_{0.15}\square_{0.3}O_{12}$。研究发现：用 Ga 掺杂改性后会产生 Li 空穴，这使得 Li 原子随机分布在空余的位点上，从而提高了离子电导率(室温下达到 1.3×10^{-3} S/cm)。

此外，基于 LLZO 的固态薄膜锂电池实现商业化前还需要解决 Li/LLZO 界面阻抗大的问题。为了减小 Li/LLZO 的界面电阻，可以用原子层沉积(ALD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、真空热蒸发、磁控溅射等方法在 LLZO 与锂负极之间引入组分为 C[51]、Ge[52]、Ag[53]、Al_2O_3[54]等的缓冲层。这些组分能与锂形成合金相，不仅增强锂金属对 LLZO 的浸润性，使 LLZO 表面从超疏锂变为超亲锂，还能使界面电阻减小，并诱导锂金属在界面均匀沉积，从而提高固态薄膜锂电池的倍率性能和安全性。

5　固态电池电极/电解质界面

对于液态锂离子电池，电解液对多孔电极浸润性良好，使得锂离子在电极内部和电极/电解液界面保持通畅的传输。而对于固态薄膜电池，固体电解质与电极之间的接触是刚性的，界面处存在着巨大的离子传输阻抗，不仅阻碍锂离子的传输，还会在电池循环过程中不断累积导致内部极化增大直至失效。由于界面问题在体型固态电池中较为突出(特别是氧化物正极/硫化物固体电解质界面)，因此本节内容包含部分体型固态电池经典研究的评述。

5.1　锂金属/固体电解质界面

如图 12 所示，锂金属具有极低的还原电位(–3.045 V)，极易还原固体电解质中某些高价态金属阳离子(如 Ti^{4+}、Ge^{4+}、Ta^{4+}等)，在金属锂与电解质界面上生成高界面电阻相，导致化学稳定性变差，持续的界面反应还可能导致界面劣化和电池低的 Coulomb 效率[55]。此外，不均匀的锂的沉积和溶解所引发的锂枝晶在固体电解质孔隙和晶界处也会生长，严重时导致固体电解质出现局部破裂而产生短路。

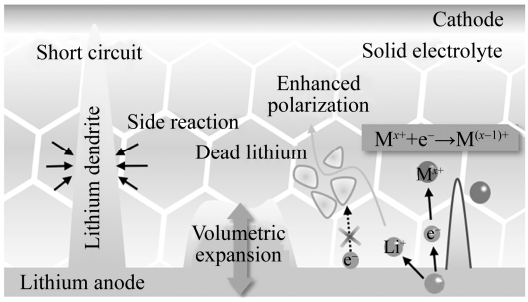
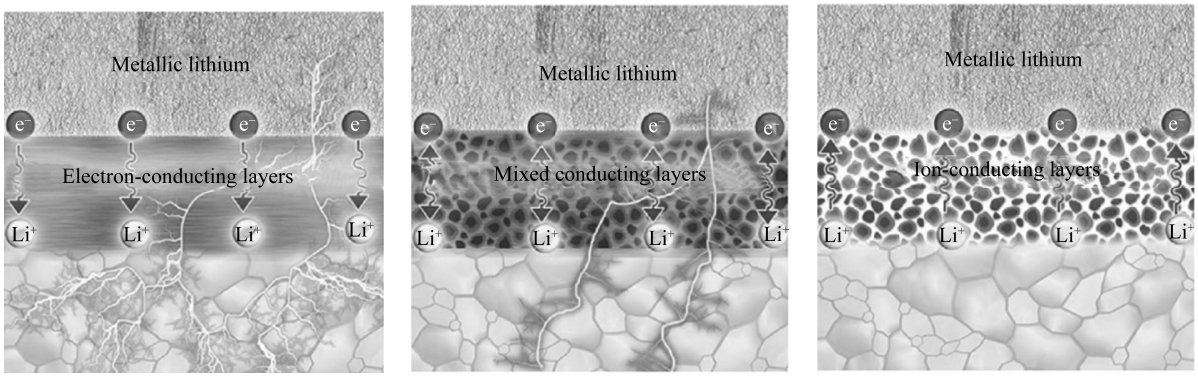


图 12　锂金属/固体电解质界面

Fig. 12　Interface between lithium anode and solid electrolyte

以锂金属/石榴石界面为例，不同导电类型的中间层被引入到界面之间以改善界面问题，理想情况下可分为电子导电型、离子导电型和离子电子混合导电型(图 13)[56]。电子导电型(如 Au、Cu 和 Mg 等金属修饰层)是基于中间层与锂金属之间的合金化过程来改善界面的接触问题，从而获得相对较低的界面电阻。但是当电流密度高于 0.5 mA/cm^2 时，锂金属会穿透石榴石电解质，这种现象与合金的体积膨胀，以及电子加速锂的聚集及生长有关系。离子导电型可以阻止电子对锂离子的聚集效应，从而抑制了锂的生长穿透。但是这种情况下，如果没有处理好界面的电接触问题，就会产生较大的界面电阻，

限制临界电流密度的提高。离子电子混合导电型是通过转换反应形成兼具离子电导与电子电导的混合导电纳米复合物，不仅可以改善电极电解质之间的物理接触，而且还可以使界面电场的分布均匀化，从而提高抑制锂生长甚至穿透电解质片的能力。相较于电子导电型与离子导电型，混合导电型具有最大的临界电流密度。因此，在实际应用中，应标定出固体电解质在电池实际运行条件下所能承受的最大充放电的电流，严格控制电池在临界电流密度下工作。



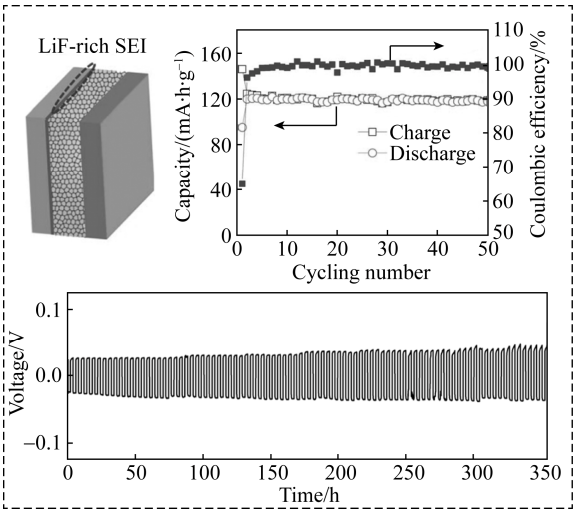
(a) Electronically conducting (b) Mixed conducting (c) Ionically

图 13 锂金属/石榴石理想界面的 3 种中间层类型[56]

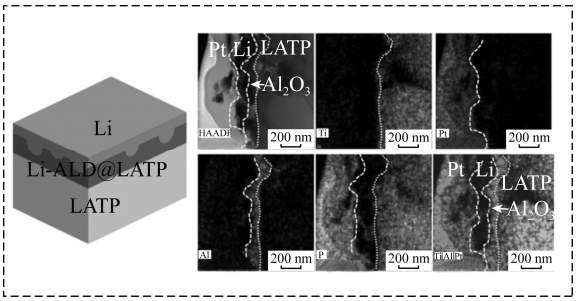
Fig. 13 Three types of intermediate layers for the ideal interface of lithium metal/garnet[56]

目前，主要采用人工 SEI 层、缓冲层及 3D 负极结构设计 3 个策略[57]来优化锂金属/固体电解质界面。理想的锂金属/固体电解质界面是二者中间有一层高电化学稳定性的人工 SEI 层，有高的锂离子导电性和电子绝缘性，同时膜层致密且有一定的弹性模量可以抑制锂枝晶的生长。Fan 等[58]在 Li/Li_3PS_4 之间原位引入了一层以 LiF 为主的 SEI 界面层(图 14a)，组装的 $Li/LiFSI@Li_3PS_4/LiCoO_2$ 全电池在 0.3 mA/cm^2 的电流密度下经过 10 次循环后，其 Coulomb 效率高达 99.8%，并提供 120 mA·h/g 的可逆比容量。当电流高达 2 mA/cm^2 仍不发生短路现象，并大幅提高了锂金属在固体电解质中的沉积和溶解稳定性。在锂金属/固体电解质界面引入缓冲层能够与锂金属实现预锂化并“浸润”形成合金，这种物理–化学接触保证了界面结构的稳定。Liu 等[59]通过 ALD 技术在 LATP($Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$) 固体电解质表面包覆一层 15 nm 的 Al_2O_3(图 14b)，经过 300 次循环后过电位仅为 0.9 V。此外，致密的 Al_2O_3 涂层抑制了 Ti^{4+}的还原，从而实现了稳定的 Li/LATP 界面。对经过 100 次循环后的 $LATP@Al_2O_3$ 进行透射电子显微镜–X 射线能谱分析(TEM–EDS)，观察到锂并未扩散到 LATP 电解质中，并且没有形成裂纹，这表明 Al_2O_3 包覆层抑制了锂枝晶的生长，具有良好的保护作用。3D 负极结构：一方面能降低电子聚集的电场效应，抑制锂枝晶的形成；另一方面能缓解锂金属在循环过程中的体积变化。Chi 等[60]在泡沫镍 3D 骨架上通过融锂的方式形成 3D 锂金属负极(图 14c)，组装的 $LiFePO_4$/固态有机电解质(SPE)-Ta 掺杂 LLZO (LLZTO) SPE/3D Li 全固态电池在 0.2 C 电流密度下循环 200 次后容量稳定在 140 mA·h/g，且第 5 次充放电曲线的极化电压仅为 0.033 8 V。通过对称锂电池中的锂沉积/剥离电压曲线可以看出该电池即使在 700 h 后也能维持电压平稳，表明了 3D 锂负极具有稳定的界面电阻和一定的锂枝晶抑制作用。

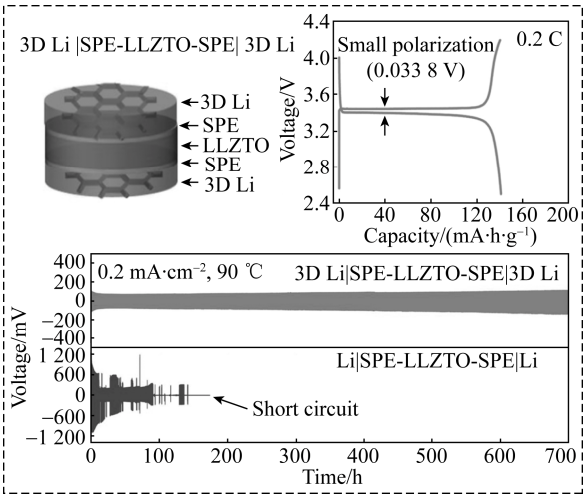
除此之外，近年来相关研究人员还开发出一些极具创新的改性方法，并通过实验证明了该策略的可行性和高效性。Duan 等[62]通过消除锂金属表面的杂质层，使石榴石电解质能有效地润湿锂金属，从而降低 Li/石榴石的界面阻抗。经过电化学性能测试，基于石榴石电解质的锂对称电池在 13.3 mA/cm^2 的高电流密度下稳定循环 950 h(室温)。Huang 等[56]通过锂金属与石墨熔融混合的方法，制备出一种新型的锂–石墨复合阳极，其中，石墨作为添加剂，对锂金属流动性、黏度以及在固体电解质表面的浸润能力进行调节，改善了锂/石榴石之间的界面阻抗(由 381 Ω·cm^2 降低至 11 Ω·cm^2)。此外，Li-C/石榴石/Li-C 对电池具有稳定的沉积/剥离性能和较小的极化电压，可承受高达 1.0 mA/cm^2 的临界电流密度。Liu 等[59]通过在 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ 中引入 Li_3PO_4 添加剂，Li_3PO_4 的存在改善了界面相容性并抑制了锂金属沉积/剥离过程中锂枝晶的形成，使界面电阻从 2 080 Ω·cm^2 降低至 1 008 Ω·cm^2，并在 60 h 循环后进一步降到 454 Ω·cm^2。



(a) Artificial SEI layer[58]



(b) Artificial SEI layer[59]



(c) Lithium anode with 3D structure[60]

SEI is solid electrolyte interface; LATP is $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$; SPE is solid polymer electrolyte; LLZTO is Ta doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

图 14　锂金属/固体电解质界面的 3 种改性策略

Fig. 14　Three modification strategies for the interface between lithium anode and solid electrolyte

5.2　正极/固体电解质界面

正极/固体电解质界面问题(图 15)以氧化物正极/硫化物固体电解质界面为典型，主要来自于空间电荷层、元素界面层及界面应力这 3 个方面[64]。

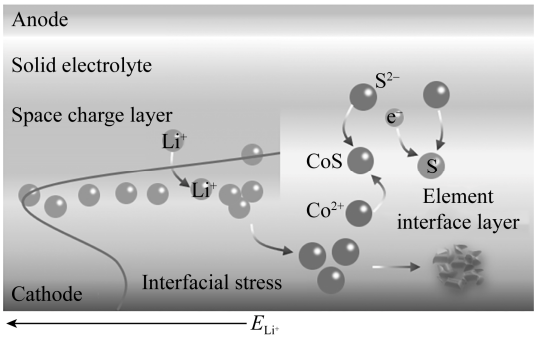
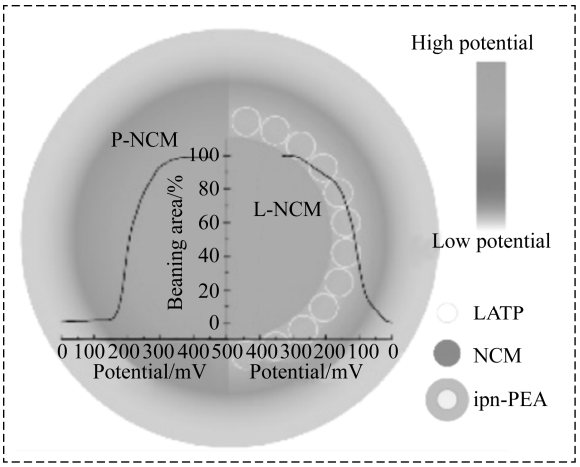


图 15　正极/固体电解质界面

Fig. 15　Interface between cathode and solid electrolyte

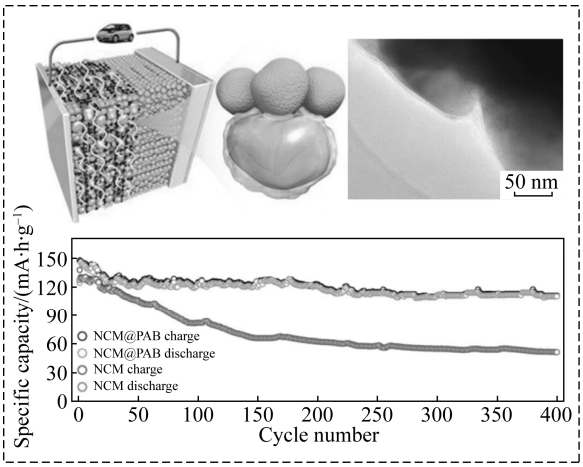
当电极层和电解质层相接触时，电化学势平衡的热力学要求电荷载流子在两相界面进行重排以达到热力学稳定态。两接触介质的功函数差导致电子在界面尖端区形成聚集，载流子发生定向注入形成具有内建电场的空间电荷层，从而增大界面电阻，增加极化[65]。抑制空间电荷层的主要方法是在电极/电解质界面处引入一层离子导电而电子绝缘的氧化物缓冲层，如 $Li_4Ti_5O_{12}$[66]、$LiNbO_3$[67]、Li_2O-SiO_2[68]、Li_4SiO_4-Li_3PO_4[69]、Li_2ZrO_3[70]等。Liang 等[71]将离子导体缓冲层 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}$ 修饰到 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 表面，使正极/固体电解质界面处的平均电势由 0.280 V 降低到 0.214 V (图 16a)，锂离子扩散系数由 6.11×10^{-12} cm^2/S 增加到 1.70×10^{-11} cm^2/S，从而抑制了空间电荷层的形成并增强了锂离子的传输动力学特性。Bi 等[72]将 N 甲基-N-丙基哌啶双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(PP13-TFSI)引入到 $LiCoO_2$ 和 $Li_{6.375}La_3Zr_{1.375}Nb_{0.625}O_{12}$ 之间，PP13-TFSI 中的阴离子在充放电过程中分解形成固态离子导电相，提高了电池的循环稳定性(在 0.2 C 和 60 ℃条件下，循环 400 次后容量保持率为 80.2%)。

由于电化学势的差异，在较高的充电电压和温度下，电极/固体电解质界面会发生元素的扩散，形成阻抗较高的元素界面层，阻碍了离子的传输。例如，在 $LiCoO_2/Li_2S$-P_2S_5 界面处可观察到 Co、S 和 P 等元素的相互扩散[73]；高镍正极可作为催化剂催化固体电解质的某些化学反应，引起固体电解质的分解。目前，主要采用表面包覆的手段抑制元素界面层的形成。Wang 等[74]采用聚(丙烯腈–丁二烯)共聚物作为 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$(NCM)正极的包覆层(图 16b)，不仅改善了循环过程中正极和固体电解质之间的物理接触，还抑制了界面处的副反应和元素扩散。NCM@PAB 在 1 C 的电流密度下，即使经过

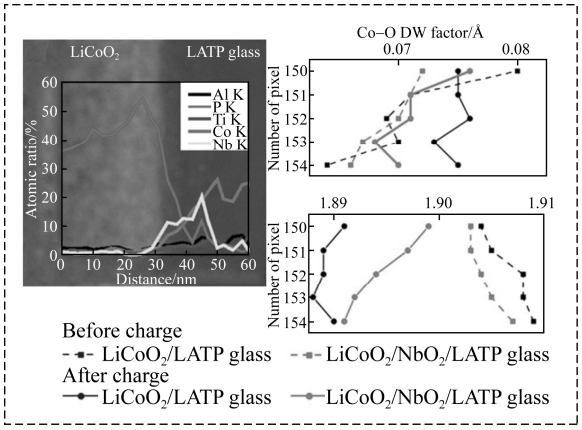


L-NCM—$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$; P-NCM—Pristine material NCM; LATP—$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$; ipn-PEA—Interpenetrating netwokr of poly(ether-acrylate).

(a) Interfacial buffer layer[71]

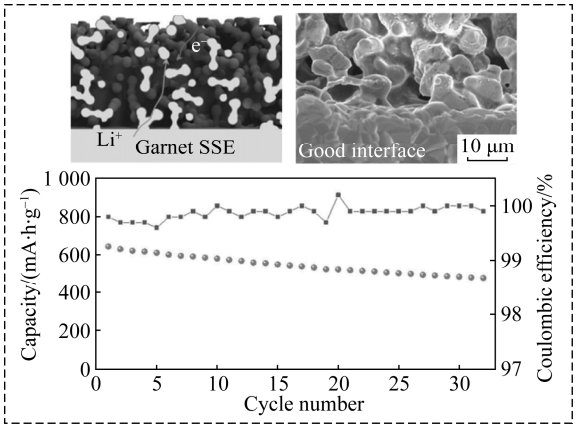


(b) Coating the surface of the cathode[74]



DW factor—Debye-Waller factor, representing the degree of the local distortion are also plotted with the channel number.

(c) Stress buffer layer[77]



SSE—Solid state electrolyte.

(d) 3D structure of solid electrolyte[78]

图 16 正极/固体电解质界面的 4 种改性策略

Fig. 16 Four modification strategies for the interface between cathode and solid electrolyte

400 次循环，容量保持率仍高于 75%。Bi 等[75]在 $LiMn_2O_4$ 表面包覆一层岛状 LLZNO 电解质，并在未涂覆空间填充 Super P 碳。这种构造促进了界面处的电荷转移，还有助于抑制 Mn 元素的扩散与反应。所组成的 $Li_{6.375}La_3Zr_{1.375}Nb_{0.625}O_{12}$ 镀覆 $LiMn_2O_4$(LMO@LLZNO)//Li 全固态电池在 0.2 C 和 55 ℃的条件下循环 100 次后，放电容量保持率高达 81.3%。

界面应力源于电极在循环过程中产生的体积效应。电极在电化学反应中由于体积效应产生显著应力，导致局部变形甚至晶型坍塌等，进而造成离子传输失效和容量衰减。减小界面应力主要方法是表面包覆应力缓冲层和 3D 固体电解质设计。在正极表面包覆高离子电导率的缓冲材料(LiH_2PO_4、$LiTi_2(PO_4)_3$、$LiPO_3$ 等[76])能够缓解应力集中和体积膨胀。Okumura 等[77]通过脉冲激光沉积(PLD)的方法在 $LiCoO_2$/LATP-GC 之间引入厚度为 5 nm 的氧化物缓冲层 NbO_2，并采用 Debye-Waller(DW)因子来表征界面处的局部变形程度。从图 16c 可见，包覆 NbO_2 缓冲层界面的 DW 因子总体较小，这说明缓冲层的引入限制了界面处 Co—O 键的突变，从而降低界面应力和电荷转移的活化能。3D 固体电解质设计可以提高正极材料的负载量，多孔的固体电解质骨架结构为正极材料的体积变化提供有效空间。Fu 等[78]首次报道了一种新型的双层致密–多孔石榴石 3D 骨架结构(图 16d)，界面的良好接触保证了离子有效地从多孔电解质中转移到致密电解质内。组装的固态 Li–S 电池表现出>99.8%的初始 Coulomb 效率和>99%的平均 Coulomb 效率，解决了化学/物理短路和电极体积变化 2 个问题。

6 总结与展望

近年来，研究人员致力于将固态薄膜电池设计成各种实用新型电池(可伸缩电池、解耦电池、几何拓扑结构电池等)，但由于电池集成设计和规模化制造技术的限制，目前仍处于研究开发阶段。因此，固态薄膜电池要从实验室走向工厂，从工厂走向市场，还需解决以下技术难题及科学问题：

1) 电极/固体电解质界面表征技术。电极/固体电解质界面的离子传输仍是固态薄膜电池的基础科学问题之一，而大多数表征手段难以直接研究界面的形貌结构及化学成分。因此，应设计新型的电池构型以及发展先进的无损表征技术来获得对界面组成和结构的在线监测和分析。

2) 规模化的成膜技术。目前，薄膜电池正极的制备工艺主要以磁控溅射为主，但薄膜溅射速率慢、靶材利用率低严重限制了固态薄膜电池的产业化发展。因此，亟需开发电化学沉积、喷墨打印等低成本、高效率的成膜技术。

3) 高性能固体电解质的开发。目前固态薄膜电池中应用最广泛的固体电解质为 LiPON，不仅制备过程中对水及二氧化碳敏感，且离子电导率仅为 10^{-6} S/cm 的数量级，难以满足大功率电子器件的需求。因此，改进或开发兼具高离子电导率及高电化学稳定性的固体电解质至关重要。

4) 低阻抗电极/固体电解质界面的构建。电极/固体电解质界面物理接触问题及锂沉积引起的电/化/力耦合失效，这是固态薄膜电池的瓶颈问题。虽然人们通过结构设计和应力调控等方法进行改进，优化后的界面电阻值(200 Ω·cm^2)仍未达到电阻期望值(100 Ω·cm^2)。因此，加强对固相界面反应和产物扩散的基础研究，构建具有优异电极相容性及电化学稳定性的界面仍是一项具有挑战性的“工程”。

参考文献:

[1] 夏求应, 孙硕, 徐璟, 等. 薄膜型全固态锂电池[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(4): 565–574.
XIA Qiuying, SUN Shuo, XU Jing, et al. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2018, 7(4): 565–574.

[2] 孙硕, 倪明珠, 昝峰, 等. 非晶无机固态电解质的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1357–1366.
SUN Shuo, NI Mingzhu, ZAN Feng, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1357–1366.

[3] 陈凯, 程丽乾. 体型无机全固态锂离子电池研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 785–792.
CHEN Kai, CHENG Liqian. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(6): 785–792.

[4] 邓亚锋, 钱怡, 崔艳华, 等. 全固态 3D 薄膜锂离子电池的研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2012, 26(9): 138–158.
DENG Yafeng, QIAN Yi, CUI Yanhua, et al. Mater Rep (in Chinese), 2012, 26(9): 138–158.

[5] 吴勇民, 吴晓萌, 朱蕾, 等. 全固态薄膜锂电池研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(5): 678–701.
WU Yongmin, WU Xiaomeng, ZHU Lei, et al. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2016, 5(5): 678–701.

[6] BATES J B, DUDNEY N J, GRUZALSKI G R, et al. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films[J]. Solid State Ionics, 1992, 53–56: 647–654.

[7] NAKAZAWA H, SANO K, ABE T, et al. Charge–discharge characteristics of all-solid-state thin-filmed lithium-ion batteries using amorphous Nb_2O_5 negative electrodes[J]. J Power Sources, 2007, 174: 838–842.

[8] NATHAN M, PELED E, HARONIAN D. Micro electrochemical energy storage cells[P]. US patent, 6197450. 2001–03–06.

[9] NOTTEN P H L, ROOZEBOOM F, NIESSEN R A H, et al. 3-D integrated all-solid-state rechargeable batteries[J]. Adv Mater, 2007, 19: 4564–4567.

[10] WANG C L, TAHERABADI L, JIA G Y, et al. Carbon-MEMS architectures for 3D microbatteries[J]. Proc SPIE, 2004, 5455: 295–302.

[11] LONG J W, DUNN B, ROLISON D R, et al. Three-dimensional battery architectures[J]. Chem Rev, 2004, 104: 4463–4492.

[12] 张艳萍, 陈永翀, 刘丹丹, 等. 线状柔性锂电池的研究进展[J]. 功能材料, 2016, 10(47): 10029.
ZHANG Yanping, CHEN Yongchong, LIU Dandan, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2016, 10(47): 10029.

[13] KWON Y H, WOO S W, JUNG H R, et al. Cable-type flexible lithium ion battery based on hollow multi-helix electrodes[J]. Adv Mater, 2012, 24: 5192–5197.

[14] 卢侠, 李泓. 锂电池基础科学问题(II)—电池材料缺陷化学[J]. 储能科学与技术, 2013, 2(2): 157–164.
LU Xia, LI Hong. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2013, 2(2): 157–164.

[15] ZHANG B K, TAN R, YANG L Y, et al. Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes[J]. Energy Storage Mater, 2018, 10: 139–159.

[16] SHI S Q, LU P, LIU Z Y, et al. Direct calculation of Li-ion transport in the solid electrolyte interphase[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134: 15476–15487.

[17] WANG Y, RICHARDS W D, ONG S P, et al. Design principles for solid-state lithium superionic conductors[J]. Nat Mater, 2015, 14: 1026–1032.

[18] MOUTA R, MELO M Á B, DINIZ E M, et al. Concentration of charge carriers, migration and stability in Li_3OCl solid electrolytes[J]. Chem Mater, 2014, 26: 7137–7144.

[19] 张强, 姚霞银, 张洪周, 等. 全固态锂电池界面的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(5): 659–667.
ZHANG Qiang, YAO Xiayin, ZHANG Hongzhou, et al. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2016, 5(5): 659–667.

[20] PATIL A, PATIL V, SHIN D W, et al. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries[J]. Mater Res Bull, 2008, 43: 1913–1942.

[21] GLENNEBERG J, KASIRI G, BARDENHAGEN I, et al. Investigations on morphological and electrochemical changes of all-solid-state thin film battery cells under dynamic mechanical stress

conditions[J]. Nano Energy, 2019, 57: 549–557.

[22] KIM J G, SON B, MUKHERJEE S, et al. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries[J]. J Power Sources, 2015, 282: 299–322.

[23] PORTHAULT H, DECAUX C. Electrodeposition of lithium metal thin films and its application in all-solid-state microbatteries[J]. Electrochim Acta, 2016, 194: 330–337.

[24] TAKEHARA Z, OGUMI Z, UCHIMOTO Y, et al. Thin film solid-state lithium batteries prepared by consecutive vapor-phase processes[J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(6): 1574–1582.

[25] OHTSUKA H, OKADA S, YAMAKI J. Solid state battery with Li_2O-V_2O_5-SiO_2 solid electrolyte thin film[J]. Solid State Ionics, 1990, 40–41: 964–966.

[26] XUE L, SAVILOV S V, LUNIN V V, et al. Self-standing porous $LiCoO_2$ nanosheet arrays as 3D cathodes for flexible Li-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1705836.

[27] BATES J B, DUDNEY N J, GRUZALSKI G R, et al. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries[J]. J Power Sources, 1993, 43–44: 103–110.

[28] PUT B, VEREECKEN P M, MEERSSCHAUT J, et al. Electrical characterization of ultrathin RF-sputtered LiPON layers for nanoscale batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 7060–7069.

[29] AMIKI Y, SAGANE F, YAMAMOTO K, et al. Electrochemical properties of an all-solid-state lithium-ion battery with an *in-situ* formed electrode material grown from a lithium conductive glass ceramics sheet[J]. J Power Sources, 2013, 241: 583–588.

[30] YU Z Z, XU H R, ZHU G S, et al. Lithium titanium oxynitride thin film with enhanced lithium storage and rate capability[J]. Appl Surf Sci, 2016, 368: 173–176.

[31] LUO Z W, LU A X, LIU T Y, et al. La_2O_3 substitution in Li-Al-P-O-N glasses for potential solid electrolytes applications[J]. Solid State Ionics, 2016, 295: 104–110.

[32] JEE S H, KAKATI N, LEE S H, et al. Characteristics of Li-P-W-O-N electrolyte for all solid state electrochromic devices[J]. Electrochim Acta, 2011, 56: 9741–9745.

[33] LEE S J, BAE J H, LEE H W, et al. Electrical conductivity in Li-Si-P-O-N oxynitride thin-films[J]. J Power Sources, 2003, 123: 61–64.

[34] JONES S D, AKRIDGE J R. Thin film rechargeable Li batteries[J]. Solid State Ionics, 1994, 69: 357–368.

[35] JOO K H, VINATIER P, PECQUENARD B, et al. Thin film lithium ion conducting LiBSO solid electrolyte[J]. Solid State Ionics, 2003, 160: 51–59.

[36] YOSHIYUKI I, CHEN L Q, MITSURU I, et al. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate[J]. Solid State Commun, 1993, 86(10): 689–693.

[37] MASATOMO Y, MITSURU I, YOSHIYUKI I, et al. Crystal structure and diffusion path in the fast lithium-ion conductor $La_{0.62}Li_{0.16}TiO_3$[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 3491–3495.

[38] CHEN C H, XIE S, SPERLING E, et al. Stable lithium-ion conducting perovskite lithium-strontium-tantalum-zirconium-oxide system[J]. Solid State Ionics, 2004, 167: 263–272.

[39] STRAMARE S, THANGADURAI V, WEPPNER W. Lithium lanthanum titanates: A review[J]. Chem Mater, 2003, 15: 3974–3990.

[40] XIONG Y L, TAO H Z, ZHAO J, et al. Effects of annealing temperature on structure and opt-electric properties of ion-conducting LLTO thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. J Alloys and Compd, 2011, 509: 1910–1914.

[41] KITAOKA K, KOZUKA H, HASHIMOTO T, et al. Preparation of $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ perovskite thin films by the solgel method[J]. J Mater Sci, 1997, 32: 2063–2070.

[42] WEI J, OGAWA D, FUKUMURA T, et al. Epitaxial strain-controlled ionic conductivity in Li-ion solid electrolyte $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ thin films[J]. Cryst Growth Des, 2015, 15: 2187–2191.

[43] LI C L, ZHANG B, FU Z W. Physical and electrochemical characterization of amorphous lithium lanthanum titanate solid electrolyte thin-film fabricated by e-beam evaporation[J]. Thin Solid Films, 2006, 515: 1886–1892.

[44] LIU J, BANIS M D, LI X F, et al. Atomic layer deposition of lithium tantalate solid-state electrolytes[J]. J Phys Chem C, 2013, 117: 20260–20267.

[45] REN Y Y, LIU T, SHEN Y, et al. Garnet-type oxide electrolyte with novel porous-dense bilayer configuration for rechargeable all-solid-state lithium batteries[J]. Ionics, 2017, 23: 2521–2527.

[46] SAMSON A J, HOFSTETTER K, BAG S, et al. A bird's-eye view of Li-stuffed garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ceramic electrolytes for advanced all-solid-state Li batteries[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12: 2957–2975.

[47] TADANAGA K, EGAWA H, HAYASHI A, et al. Preparation of lithium ion conductive Al-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ thin films by a solegel process[J]. J Power Sources, 2015, 273: 844–847.

[48] XIE H, BAO Y H, CHENG J, et al. Flexible garnet solid-state electrolyte membranes enabled by tile-and-grout design[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4: 2668–2674.

[49] ZHANG J X, ZHAO N, ZHANG M, et al. Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: Dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide[J]. Nano energy, 2016, 28: 447–454.

[50] BERNUY-LOPEZ C, MANALASTAS W, AMO J M, et al. Atmosphere controlled processing of Ga-substituted garnets for high Li-ion conductivity ceramics[J]. Chem Mater, 2014, 26(12): 3610–3617.

[51] SHAO Y J, WANG H C, GONG Z L, et al. Drawing a soft interface: An effective interfacial modification strategy for garnet type solid-state Li batteries[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3: 1212–1218.

[52] LUO W, GONG Y H, ZHU Y Z, et al. Reducing interfacial resistance between garnet-structured solid-state electrolyte and Li-metal anode by a germanium layer[J]. Adv Mater, 2017, 29: 1606042.

[53] FENG W L, DONG X L, LI P L, et al. Interfacial modification of Li/garnet electrolyte by a lithiophilic and breathing interlayer[J]. J Power Sources, 2019, 419: 91–98.

[54] HAN X G, GONG Y H, FU K, et al. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries[J]. Nat Mater, 2017, 16: 572–580.

[55] XU L, TANG S, CHENG Y, et al. Interfaces in solid-state lithium batteries[J]. Joule, 2018, 2: 1–25.

[56] HUANG W L, ZHAO N, BI Z J, et al. Can we find solution to eliminate Li penetration through solid garnet electrolytes?[J]. Mater Today Nano, 2020, 10: 100075.

[57] SHEN Z Y, ZHANG W D, ZHU G N, et al. Design principles of the anode-electrolyte interface for all solid-state lithium metal batteries[J]. Small Methods, 2019, 3: 1900592.

[58] FAN X L, JI X, HAN F D, et al. Fluorinated solid electrolyte

interphase enables highly reversible solid-state Li metal battery[J]. Sci Adv, 2018, 4: 9245.

[59] LIU Y L, SUN Q, ZHAO Y, et al. Stabilizing the interface of NASICON solid electrolyte against Li metal with atomic layer deposition[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 31240–31248.

[60] CHI S S, LIU Y C, ZHAO N, et al. Solid polymer electrolyte soft interface layer with 3D lithium anode for all-solid-state lithium batteries[J]. Energy Storage Mater, 2019, 17: 309–320.

[61] ZHENG H P, WU S P, TIAN R, et al. Intrinsic lithiophilicity of Li-garnet electrolytes enabling high-rate lithium cycling[J]. Adv Funct Mater, 2019, 1906189.

[62] DUAN J, WU W Y, NOLAN A M, et al. Lithium-graphite paste: An interface compatible anode for solid-state batteries[J]. Adv Mater, 2019, 1807243.

[63] XU B Y, LI W L, DUAN H N, et al. Li_3PO_4-added garnet-type $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ for Li-dendrite suppression[J]. J Power Source, 2017, 354: 68–73.

[64] XIAO Y H, WANG Y, BO S H, et al. Understanding interface stability in solid-state batteries[J]. Nat Rev Mater, 2019: 4.

[65] SHEN Y B, ZHANG Y T, HAN S J, et al. Unlocking the energy capabilities of lithium metal electrode with solid-state electrolytes[J]. Joule, 2018, 2: 1–16.

[66] TAKADA K, OHTA N, ZHANG L Q, et al. Interfacial modification for high-power solid-state lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 1333–1337.

[67] OHTA N, TAKADA K, SAKAGUCHI I, et al. $LiNbO_3$-coated $LiCoO_2$ as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries[J]. Electrochem Commun, 2007, 9: 1486–1490.

[68] SAKUDA A, KITAURA H, HAYASHI A, et al. Improvement of high-rate performance of all-solid-state lithium secondary batteries using $LiCoO_2$ coated with Li_2O-SiO_2 glasses[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2008, 11: A1–A3.

[69] SAKURAI Y, SAKUDA A, HAYASHI A, et al. Preparation of amorphous Li_4SiO_4-Li_3PO_4 thin films by pulsed laser deposition for all-solid-state lithium secondary batteries[J]. Solid State Ionics, 2011, 182: 59–63.

[70] ITO S, FUJIKI S, YAMADA T, et al. A rocking chair type all-solid-state lithium ion battery adopting Li_2O-ZrO_2 coated $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ and a sulfide based electrolyte[J]. J Power Sources, 2014, 248: 943–950.

[71] LIANG J Y, ZENG X X, ZHANG X D, et al. Mitigating interfacial potential drop of cathode-solid electrolyte *via* ionic conductor layer to enhance interface dynamics for solid batteries[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140: 6767–6770.

[72] BI Z J, ZHAO N, MA L N, et al. Interface engineering on cathode side for solid garnet batteries[J]. Chem Eng J, 2020, 387: 124089.

[73] WOO H, TREVEY J E, CAVANAGH A S, et al. Nanoscale interface modification of $LiCoO_2$ by Al_2O_3 atomic layer deposition for solid-state Li batteries[J]. J Electrochem Soc, 2012, 159(7): A1120–A1124.

[74] WANG L P, ZHANG X D, WANG T S, et al. Ameliorating the interfacial problems of cathode and solid-state electrolytes by interface modification of functional polymers[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8: 1801528.

[75] BI Z J, ZHAO N, MA L N et al. Surface coating of $LiMn_2O_4$ cathodes with garnet electrolytes for improving cycling stability of solid lithium batteries[J]. J Mater Chem A, 2020, 8: 4252–4256.

[76] XIAO Y H, MIARA L J, WANG Y, et al. Computational screening of cathode coatings for solid-state batteries[J]. Joule, 2019, 3: 1252–1275.

[77] OKUMURA T, NAKATSUTSUMI T, INA T, et al. Depth-resolved X-ray absorption spectroscopic study on nanoscale observation of the electrode-solid electrolyte interface for all solid state lithium ion batteries[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 10051–10060.

[78] FU K, GONG Y H, HITZ G T, et al. Three-dimensional bilayer garnet solid electrolyte based high energy density lithium metal-sulfur batteries[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10: 1568.