

## 全固态薄膜锂离子电池\*

宋 杰<sup>1</sup> 吴启辉<sup>2\*</sup> 董全峰<sup>1\*</sup> 郑明森<sup>1</sup> 吴孙桃<sup>3</sup> 孙世刚<sup>1</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院 厦门 361005; 2. 厦门大学物理系 厦门 361005;

3. 厦门大学萨本栋微机电研究中心 厦门 361005)

**摘 要** 本文介绍了聚合物薄膜锂电池以及全固态无机薄膜锂电池, 主要对全固态无机薄膜锂电池的发展过程以及其阴极材料、阳极材料、无机固态电解质的性能和制备技术进行了综述; 同时介绍了全固态薄膜锂电池结构的研究, 并提出了全固态薄膜锂电池现阶段研究存在的问题以及一些解决办法。

**关键词** 薄膜锂离子电池 阴极材料 阳极材料 薄膜电解质

中图分类号: O646.21 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2007)01-0066-08

## Solid State Thin Film Li Ion Batteries

Song Jie<sup>1</sup> Wu Qihui<sup>2\*</sup> Dong Quanfeng<sup>1\*</sup> Zheng Mingsen<sup>1</sup> Wu Suntao<sup>3</sup> Sun Shigang<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry &amp; Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Per-Tung Sah MEMS Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Thin film lithium batteries based on polymer electrolytes and solid state inorganic electrolytes are introduced in this article. We mainly review the progress of the all-solid state thin film lithium batteries based on inorganic electrolytes, including the preparation methods and the properties of the cathode materials, anode materials and solid state inorganic electrolytes. The studies on constructions of the thin film lithium batteries are also presented.

**Key words** thin film lithium ion batteries; cathode materials; anode materials; thin film electrolytes

## 1 引言

随着电子工业的发展, 目前很多微电子设备需要可集成低电流输出的微型电源, 比如: 微型移植医学设备(心律调节器、神经刺激器及药剂输送系统)、基于 CMOS 的集成电路、银行防盗跟踪系统、电子防盗保护、微型气体传感器、微型库仑计、“智能”安全卡、平坦曲线无线资产跟踪标识、电子记录跟踪系统以及任何需要超薄、轻便、高能量电源的微型设备<sup>[1-4]</sup>。薄膜二次锂离子电池是锂离子电池发展的最新领域, 其厚度可达毫米甚至微米级<sup>[5]</sup>。它除了有重量轻、容量密度高、寿命长、抗震、耐冲撞和体积

小外, 还有以下优点: (1) 可根据产品的要求设计任何形状; (2) 可组装在不同材料的基底上; (3) 可用标准的沉积条件实现薄膜电池的制备; (4) 工作温度窗口宽(-15—150℃); (5) 没有固液接触界面, 减小了固液界面电阻; (6) 安全系数高, 电池工作时没有气体产物。上述优点使它成为微电子器件的理想电源。目前有两种微型锂电池能满足上述要求: 第一种是以高聚物电解质组装的薄膜锂电池; 第二种是全固态无机薄膜锂电池。它们的功率大约在  $10^2 - 10^3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 容量大约为  $10^3 \mu\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 工作电位在 2—3V。电池的可充放次数大约在  $10^4$  次。电池面积一般取决于器件的需求, 可在  $0.01 - 20 \text{cm}^2$ 。

收稿: 2006 年 3 月, 收修改稿: 2006 年 10 月

\* 国家重点基础研究发展规划(973)项目(No. 2002CB211800)和国家自然科学基金项目(No. 20373058)资助

\*\* 通讯联系人 e-mail: qihuiwu@xmu.edu.cn; qfdong@xmu.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

## 2 聚合物薄膜锂电池

根据功能的不同,聚合物薄膜可分为两种。第一种是其只作为没有电化学活性的隔离薄膜,它们一般是聚烯烃材料,比如聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)。其主要功能是隔离两边电极,容纳有机混合电解液(乙烯、丙烯和可循环的碳酸盐等)和锂盐(如 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等)<sup>[6]</sup>。这类高聚合物薄膜的孔隙率一般在 60%—80%,孔的大小一般在 1 $\mu\text{m}$  左右。这种聚合物隔离薄膜的厚度可达 100 $\mu\text{m}$ 。它们的离子电导率取决于微孔的弯曲性,一般比纯液态电解质的电导率( $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )小 1—2 个数量级。但这种类型微电池的操作温度和液态电池的操作温度相同,不能在高温的环境中使用。第二种是掺有一定比例锂盐如  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiClO}_4$  和  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等的聚合物薄膜直接作为电解质,代表有聚合物多元醇(POP)、聚环氧乙烷(PEO)和聚合酯(POE)等<sup>[7]</sup>。在这类电解质中锂离子可以在大分子链中发生转移。电池的操作温度取决于聚合物的玻璃态转变温度。这种电池的主要缺点是离子传导率相对较低,一般在常温下不高于  $10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在这两种电解质中间曾出现过一种所谓的“复合塑料”的电解质<sup>[8—12]</sup>。它主要由聚合体及有机溶剂组成的胶体或者由塑化聚合体电解质组成,离子能同时在液体和聚合体相中传输。此类型电解质的主要存在问题有:(1)相对于电极材料,它的电化学稳定性不够;(2)低的锂离子迁移数;(3)基于以上两点原因,电池的循环次数一般小于 500 次。

目前,一次性和可充电的平面聚合体薄膜电池已经商品化了。它们大部分用软的铝碾压膜取代通常的金属罐作为电池容器。1990 年美国 Mead 公司开发了 PEO 为电解质的二次锂离子电池系统<sup>[13]</sup>。1999 年德国 Varta 公司也商品化了用于智能卡的一次性  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜电池(厚度大约 0.4mm)<sup>[14]</sup>。日本 Yuasa 公司在 1996 年商业化了  $\text{Li}/\text{LiMnO}_2$  一次性聚合体薄膜电池,其厚度仅 0.3mm,容量有 25mAh;不久又开发了  $\text{Li}_x\text{C}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系统<sup>[11,15]</sup>。1996 年美国 Bellcore 公司开发出  $\text{Li}_x\text{C}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  二次电池,电解质使用偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物 P(VDF-HFP) 胶体聚合物<sup>[9]</sup>。法国 SAFT-Alcatel 公司利用相转变方法开发了厚度只有 40 $\mu\text{m}$  聚二氟乙烯(PVDF)的微孔薄膜,并用这些薄膜制备了总厚度小于 1mm 的二次电池<sup>[16]</sup>。

## 3 固态无机薄膜锂电池

全固态无机薄膜锂离子电池的研究大约开始于上世纪 80 年代<sup>[1]</sup>,它们的厚度比上述聚合物薄膜电池大约小一个数量级,可达 10 $\mu\text{m}$ 。它们主要应用微电子工业加工技术,比如溅射和真空沉积等方法制备而成。由于厚度的降低,电解质就可以用一些离子电导率比较差的锂离子导体-无机固体电解质。这样大大提高了电池的氧化还原稳定性,就可以考虑用一些氧化活性高的阴极材料。由于固态无机电解质的  $\text{Li}^+$  离子电导率相对低一些,电池反应的控速步骤可能是锂离子在电解质的传输过程。这样就没有必要使用具有高锂离子扩散的电极材料,增大了电极材料的选择度,特别使那些相对于其晶体结构形式有较低锂离子扩散系数的非晶态钼和钽的硫化物及氧化物和  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜成为可能<sup>[3]</sup>。

第一个全固态薄膜锂离子电池是在 1983 年设计的  $\text{Li}/\text{TiS}_2$  系统,其电解质为在 0.6Ar+0.4O<sub>2</sub> 气氛中溅射  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{O}$  靶制备的非晶态薄膜<sup>[18]</sup>。后来, Eveready Battery 公司开发了相近的项目<sup>[19]</sup>。电解质材料是通过溅射  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$  靶材得到的薄膜,其离子导率可达  $2\times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。但实验发现 Li 金属阳极会和该电解质起反应形成可能为  $\text{Li}_2\text{S}$  的高电阻层。为了防止金属 Li 阳极和电解质直接接触,又通过真空沉积方法制备了  $\text{LiI}$  中间层。这样两层的离子电导率降低到了  $2\times 10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。第三个固态薄膜锂离子电池项目是由美国 Oak Ridge 国家实验室在 1994 年开始的<sup>[20]</sup>。他们用晶态和非晶态的过渡金属氧化物如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  或  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  为阴极,金属 Li 为阳极,用非晶态的  $\text{Li}_{3+x}\text{PO}_x\text{N}_x$  ( $\text{LiPON}$ ) 为电解质。该电解质是通过在  $\text{N}_2$  的气氛里溅射  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  靶材沉积得到的。在室温下它的  $\text{Li}^+$  传导率大约为  $10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,同时其对 Li 金属和高氧化性的过渡金属氧化物具有很好的稳定性。阳极是通过热沉积法直接沉积 Li 金属在电解质表面。所制备的微电池面积为  $1\text{cm}^2$ ,电池电位在 4.2—3V,容量可达 100 $\mu\text{A}\cdot\text{h}$ ,常温下 40 000 次循环后,电池的容量的损失大约为 5%<sup>[21]</sup>。此后该实验室报道了一系列性能良好的全固态薄膜锂电池,如:  $\text{Li}/\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{SiTON}/\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{SnN}_x/\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Cu}/\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$  和  $\text{Li}/\text{LiPON}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  等系统<sup>[22—26]</sup>。由于电极材料的性能和电极的形貌及其制备方法有很大的关系<sup>[23]</sup>,随着薄膜技术的发

展,很多小组已经通过不同的实验技术开始了固态薄膜锂离子电池的研制<sup>[27-31]</sup>。薄膜锂离子电池性能的要求也向着大容量、高稳定性和长寿命方向发展。未来薄膜锂离子电池的发展主要有几个方向:(1)在原有的电极和电解质材料的基础上优化制备工艺,减小电极和电解质之间的界面电阻,主要还是制备高 $\text{Li}^+$ 传导率的电解质;(2)研制新的电解质和电极活性材料;(3)与 MEMS 加工技术结合,优化电池结构,发展一体化集成技术,提高微电池的容量和能量密度。

## 4 全固态薄膜锂电池的电极和电解质材料

### 4.1 阳极材料

最早用作薄膜锂离子电池阳极材料是金属 Li 薄膜<sup>[18]</sup>,金属锂理论容量可达  $3.86\text{Ah/g}$ 。锂阳极薄膜主要是在高真空的环境下用热蒸发方法沉积在固体电解质上。但是一些集成电路(IC)制作工艺中采用回流焊接技术,在此过程中 IC 被迅速加热到  $250-260\text{ }^\circ\text{C}$ ,由于锂具有较低的熔点( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ),温度超过  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时会因阳极熔化而使锂电池遭到破坏。另外,金属锂十分活泼,容易与空气中的氧气和水蒸汽等发生反应,同时制备锂薄膜设备要求很高。所以寻找具有较高熔点和较低反应活性的无机化合物替代金属锂,将会改善薄膜锂电池的性能,简化制备工艺,降低成本。石墨碳阳极可形成锂-碳嵌入化合物  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ( $0 < x \leq 1$ ),因此也被用于薄膜锂电池的阳极材料。Hess 等<sup>[33]</sup>使用连续沉积的办法制备多层石墨薄膜,具有较高的电导率,CV 测试发现其有着典型纯石墨碳的性质。Abe 等<sup>[34]</sup>利用 PACVD 的方法,乙炔作为碳来源,Ar 为等离子体辅助气体,在  $1023\text{K}$ 的 Ni 基底上制备了高度石墨化碳薄膜,测试表明制得的材料适合用作薄膜电池阳极材料。但由于碳阳极薄膜的制备成本较高,实现工业化普遍生产比较困难。随后人们制备了锡金属、铜-锡合金及锡氧化物阳极材料。单质锡作为薄膜锂电池阳极时,由于金属 Sn 的熔点低,一般可以用热蒸发法制备薄膜。锂插入时与锡形成  $\text{SnLi}$  合金,由于在这个过程中有较大的体积变化,因而会形成裂缝等结构损坏,使电极的循环性能受到很大影响。锡氧化物以及基于锡的复合氧化物相对于石墨碳具有较高的容量,同时锡氧化物薄膜材料具有高的体积能量密度,高温时性质稳定,大电流密度时可逆性能好,结构稳定性比单质金属锡好,是一种很好的薄膜锂离子电池的阳极材料。锡氧化物薄膜的制备方法比

较简便,可以通过很多方法例如磁控溅射,在氧气氛中热蒸发金属锡,化学气相沉积等方法制备。Courtney 和 Dahn<sup>[35]</sup>通过现场 XRD 方法,研究指出锂并不是直接嵌入  $\text{SnO}_2$  材料中,而是在首次充电时锡氧化物和锂结合不可逆地生成  $\text{Li}_2\text{O}$  和 Sn 单质,在随后的循环过程中 Li 与 Sn 形成发生可逆的合金化反应。Lee 等<sup>[36]</sup>室温下使用射频磁控溅射制得  $\text{SnO}_x$  ( $x = 1.01, 1.25, 1.43, 1.87, 2.00$ ) 系列薄膜,并做了详尽的研究,指出薄膜的充放电性能与 Sn/O 值有关,组成为  $\text{SnO}_{1.43}$  的薄膜具有最高的可逆容量  $498.33\text{mAh/cm}^2 \cdot \mu\text{m}$  和最低的不可逆容量  $301.79\text{mAh/cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 。但锡氧化物会部分分解和锂生成氧化锂( $\text{Li}_2\text{O}$ )层,从而造成容量的损失,影响阳极膜的循环性能。为了减少氧、锂反应造成的容量损失,提高锡氧化物循环性能,研究者提出了很多解决方法。(1)用锡合金作为薄膜锂电池的阳极<sup>[37]</sup>。Lee 等<sup>[38]</sup>用磁控溅射方法沉积了 Sn、 $\text{Sn-Cu}$ 、 $\text{Sn-Zr(O)}$  等阳极膜,研究发现 Sn 与 Cu 或者 Zr 形成的合金阳极膜提高了阳极的循环性能,其中  $\text{Sn-Zr}$  合金膜的循环性能最优。(2)制备  $\text{Sn/Li}_2\text{O/Sn}$  多层夹心结构阳极膜或者  $\text{Sn/Li}_2\text{O}$  共溅射膜。Nam 等<sup>[39]</sup>的研究发现这两种结构的阳极膜循环性能相比纯  $\text{SnO}_2$  阳极膜有很大的改善,估计因为在首次充放电前生成  $\text{Li}_2\text{O}$  代替循环时生成  $\text{Li}_2\text{O}$  能够抑制充放电过程中裂缝的出现。与此同时锡的氮化物和氧氮化合物也在研究之中。Neudecker 等<sup>[40]</sup>研究了基于锡氧化物的复合氧氮化合物  $\text{LiSiTON}$  ( $\text{SiO-SiN-SnO-SnN-Sr-Sn}$ ) 作为薄膜锂电池的阳极材料,成功制备了  $\text{LiSiTON/LiPON/LiCoO}_2$  薄膜锂电池。这种薄膜锂电池的充放电循环性能很好,在电流密度为  $0.1\text{mA/cm}^2$ 、电位  $4.1-2.7\text{V}$  的条件下每次循环损失  $< 0.002\%$  初始容量。他们又报道了新型的薄膜锂离子电池  $\text{SnN}_x/\text{LiPON/LiCoO}_2$ <sup>[40]</sup>,阳极  $\text{SnN}_x$  的成分不同会影响电池的性能,随着氮含量的减少薄膜电池的容量增大。由于氮化物的存在,首次充电过程中可能形成少量的氮化锂,使锂嵌入脱出合金化过程中体积变化小,从而氮化锡用作阳极比金属锡循环性能要好很多。第三代阳极材料是硅-金属化合物,此类材料研究主要集中在二元  $\text{Si-M}$  合金,其中 M 包括不跟 Li 形成合金的金属元素如  $\text{Co}$ <sup>[41,42]</sup>、 $\text{Cr}$ <sup>[43]</sup>、 $\text{Fe}$ <sup>[44]</sup>、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ <sup>[45,46]</sup>、 $\text{V}$ <sup>[47]</sup>、 $\text{Zr}$ <sup>[48]</sup> 和其它对 Li 有活性的金属如  $\text{Ca}$ <sup>[49]</sup>、 $\text{Mg}$ <sup>[50]</sup> 和  $\text{Sn}$ <sup>[51]</sup> 等。这类材料中的非活性物质形成稳定的点阵结构,活性物质 Si 分散在这种点阵结构中。这

种结构能够缓冲活性物质与锂形成合金时发生的体积膨胀,以及能够阻止活性物质的聚集,大大改善了电极的循环性能<sup>[52]</sup>。目前人们又开始研究其它合金材料和一些氧化物材料。Sakaguchi 等<sup>[53]</sup>利用真空蒸镀的方法制备  $Mg_2Ge$  阳极膜,同时  $CoSb_3$  合金的阳极薄膜也有研究<sup>[54]</sup>。

#### 4.2 阴极材料

高性能阴极材料通常是复合氧化物或硫化物,当前人们研究比较多的有以下几个类别。

##### 4.2.1 过渡金属(Co、Ni、Mn)氧化物材料

由于优良的结构稳定性和循环性能,氧化钴锂被广泛应用在商品化的锂离子电池中。在薄膜锂离子电池研究中也经常使用其薄膜作为阴极材料<sup>[55,56]</sup>。Jang 等<sup>[57]</sup>采用射频磁控溅射法得到  $LiCoO_2$  薄膜,研究得出薄膜中颗粒变小可以提高电压循环稳定性从而提高容量和能量密度。Dudney<sup>[58]</sup>研究了  $LiCoO_2$  薄膜厚度对其电化学性能的影响,膜越厚则在大电流下表现出来的容量越小,认为是与扩散系数大小有关。同时人们又通过部分过渡金属掺杂的方法来进一步提高电极的电化学性能<sup>[59]</sup>。基于丰富的资源和对环境友好等优点,氧化锰锂也被作为薄膜锂电池的阴极材料<sup>[60-62]</sup>。Park 等<sup>[63]</sup>用溶胶-凝胶旋转涂膜法和退火相结合的方法,制备了具有良好容量和循环性能的  $LiMn_2O_4$  薄膜。Dudney<sup>[64]</sup>研究发现由于在溅射过程中难以控制和优化锂锰氧计量比, $LiMn_2O_4$  晶态薄膜电极的循环性能和内阻表现出的再生能力比  $LiCoO_2$  差。为了提高  $LiMn_2O_4$  薄膜的循环性能,人们也通过部分金属掺杂合成  $LiM_xMn_{2-x}O_4$  (M: Co、Ni、Cu、Cr、Fe 等) 薄膜,大大提高了该阴极的电化学性能<sup>[65-67]</sup>。 $LiNiO_2$  的薄膜也在研究之中<sup>[68-70]</sup>,但由于  $LiNiO_2$  中的 Ni 离子处于高自旋态<sup>[71]</sup>,随着电池充放电次数的增加,Ni 离子的化合价会从 +3 价降到 +2 价<sup>[71,72]</sup>,从而影响电极材料的结构稳定性和电池的电化学性能。为了弥补这方面的不足,人们通常通过用其它金属部分取代 Ni 离子的办法如:  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ <sup>[73,74]</sup> 作为薄膜锂电池阴极材料来增强电极在电化学循环中的结构稳定性,从而改善电池的电化学性能<sup>[75,76]</sup>。

##### 4.2.2 钒的氧化物

$V_2O_5$  因其很高的理论嵌锂容量成为很有发展前景薄膜锂电池的阴极材料<sup>[77,78]</sup>。非晶态  $V_2O_5$  的嵌锂性能比晶态  $V_2O_5$  大很多<sup>[79]</sup>,因此  $V_2O_5$  作为薄膜锂电池阴极材料集中在非晶态  $V_2O_5$  薄膜的制备

及其电化学性能的研究<sup>[80-82]</sup>。非晶  $V_2O_5$  膜的制备不需要退火操作,因此相对氧化钴锂,氧化锰锂等阴极膜的制备更简便。为了进一步提高  $V_2O_5$  的电化学性能,研究者往往在制备过程中掺杂 Ag、Cu 或 Pt 等金属离子到  $V_2O_5$  晶格中形成  $M_xV_2O_5$  (M= Ag、Cu 和 Pt),提高  $V_2O_5$  膜电极的容量和循环寿命<sup>[82-85]</sup>。

##### 4.2.3 其它过渡金属氧/硫化物

$MoO_{3-x}$  是一种容量很高的阴极材料,Ohtsuka 小组<sup>[86]</sup>制备了厚度为  $4.66\mu m$  的  $MoO_{3-x}$  薄膜微电池,首次放电容量可达  $398\mu Ah/cm^2$ ,有较好的循环性能。但  $MoO_{3-x}$  材料在实际工业中的应用还有很多方面有待研究<sup>[87-89]</sup>。 $MoS_2$ <sup>[90]</sup> 非晶态阴极膜可通过电沉积的方法制得,1000 次循环平均每次循环容量损失 0.05%,法拉第效率接近 100%。电沉积制得的  $FeS_x$  非晶态阴极膜<sup>[91]</sup>,600 次循环平均每次容量损失 0.06%,法拉第效率也是接近 100%。 $TiS_2$ <sup>[92]</sup> 作为薄膜锂电池阴极材料也有人进行了研究。用  $WS_2$ <sup>[93]</sup> 作原材料通过射频磁控溅射制得  $WO_3S_2$  阴极膜,它在薄膜锂电池中使用电压范围为 1.6—3.0V,可以用作一些低电压微器件中的电源阴极材料。较好的电化学性能,廉价的原料和简单的制备方法,使得过渡金属硫化物很有希望用作超薄薄膜锂电池阴极材料。

##### 4.2.4 金属磷酸盐化合物

随着进一步研究,人们把目光投向了过渡金属磷酸盐的研究<sup>[94-96]</sup>。West 小组<sup>[97]</sup>研究了  $LiCoPO_4$  作为薄膜锂电池的阴极材料,成功地制备了  $LiCoPO_4/LiPON/Li$  薄膜电池,电池具有 4.8V 的充放电平台。

#### 4.3 电解质

全固态薄膜锂电池分为聚合物电解质薄膜锂电池和无机固态电解质薄膜锂电池。虽然聚合物电解质薄膜锂电池有不少优点,但其比容量与循环寿命都不及无机固态电解质薄膜锂电池。要获得高性能的无机固态电解质薄膜锂电池,首先必须制备出具有优良性能的固态电解质薄膜。该电解质薄膜要求具有较高的离子导电率 ( $> 10^{-7} S/cm$ )、低的电子导电率 ( $< 10^{-10} S/cm$ ) 和宽的电化学窗口 ( $> 5V$ ) 等性能,目前仅有很少的电解质薄膜能同时满足该要求。Kanehori 等<sup>[98]</sup>曾报道以  $Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O_4$  为电解质的全固态薄膜锂电池。Levasseur 等<sup>[99]</sup>和 Creus 等<sup>[100]</sup>分别研究了  $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot Li_2SO_4$  和  $Li_2S_2 \cdot SiS_2 \cdot P_2S_4$  固态薄膜电解质。Jones 等<sup>[101]</sup>研究了  $6LiF \cdot 4Li_3PO_4 \cdot P_2S_5$  电

解质。Ohtsuka 等<sup>[102]</sup>使用  $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  电解质, 并成功地应用于全固态薄膜锂电池。美国 Oak Ridge 国家实验室的 Bates 等<sup>[103, 104]</sup>在氮气气氛下采用射频磁控溅射溅射  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  靶的方法制备了  $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.9}\text{N}_{0.17}$  (LiPON) 薄膜, 室温离子电导率达  $2.3 (\pm 0.7) \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ , 电化学稳定窗口为 5.5V, 并将其作为固态电解质制备了  $\text{Li/LiPON/LiCoO}_2$  和  $\text{Li/LiPON/V}_2\text{O}_5$  全固态薄膜锂电池<sup>[105]</sup>。制备 LiPON 电解质除了使用磁控溅射的方法, 还发展了其它的一些制备方法。Zhao 等<sup>[106]</sup>使用脉冲激光溅射 (PLD) 方法制备了 LiPON 电解质薄膜, 25°C 电导率达  $1.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。刘文元等<sup>[107]</sup>使用电子束蒸发与氮等离子体辅助相结合的方法制备了非晶态 LiPON 电解质薄膜, 300K 时的离子导电率为  $6.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ , 电化学稳定窗口达到 5.0V 以上。

由于 LiPON 具有离子导电率高、热力学稳定性好和电化学窗口宽等优点, 已成为当前全固态薄膜锂电池研究中最佳的电解质薄膜材料。但是 LiPON 对空气中的水蒸汽和  $\text{O}_2$  敏感<sup>[108]</sup>, 因此人们努力寻找性能与 LiPON 相当且更稳定的一些新型固态电解质。Ahn 等<sup>[109]</sup>使用 PLD 法制备了非晶态的  $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{TiO}_3$  (LLTO) 电解质薄膜, 其室温离子电导率达到  $1.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ , 但还没有在实际中得到应用。

### 5 电池结构

电池的结构也极大地影响着电池的性能, 它密切关系到电池的容量和  $\text{Li}^+$  离子的传输速率。最优化的构件方式是组成高性能薄膜锂电池的重要条件。图 1 为 Bates 等<sup>[110]</sup>早期提出的一种典型的薄膜锂电池结构。当阳极材料使用金属 Li 时, 整个电池在测试和使用时需要隔绝空气中的氧气和水蒸汽, 封装要求高。

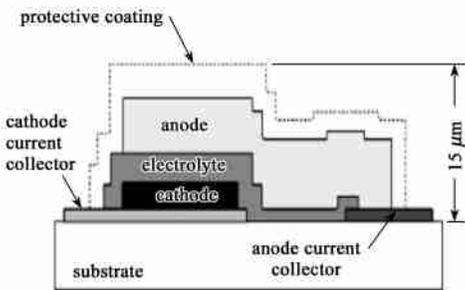


图 1 一种薄膜锂电池的剖示结构图<sup>[110]</sup>  
 Fig. 1 Schematic cross section of a thin film lithium battery<sup>[110]</sup>

而后, Neudecker 等<sup>[111]</sup>提出了一种无锂的电池结构(图 2a), 制备好的电池没有锂阳极, 而是在首次充电时在阳极集流体 Cu 板上生成锂阳极(图 2b)。Balkanski<sup>[112]</sup>在此基础上进一步提出了如图 3 所示的准三维的薄膜锂电池。增大电极膜与电解质

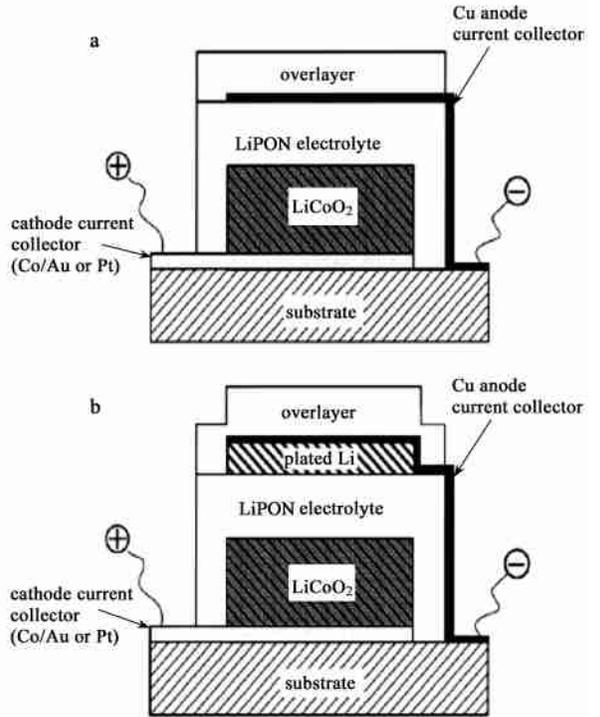


图 2 一种现场生成锂阳极的无锂薄膜电池的剖示结构图: (a) 首次循环前或者锂完全去掉时, (b) 工作期间<sup>[111]</sup>  
 Fig. 2 Schematic cross sectional views of a Li-free thin film battery with *in situ* plated Li anode: (a) prior to the initial charge or when the plated Li has been completely stripped and (b) during operation<sup>[111]</sup>

膜的接触面积有效提高电极的利用率, 从而增大微电池的容量。为解决 Balkanski 提出的嵌锂难的问题, Hart 等<sup>[113]</sup>设想柱状电极交互排列的微电池结构(图 4), 并对几种不同阴极、阳极排列的方式进行了模拟仿真, 证明三维构架可以显著提高微电池的比能量。根据以上设想结合微加工技术如沉积、光刻、选择性刻蚀等方法, 可以在碳、硅等材料中加工出各种三维电池构型。Nathan 小组<sup>[114]</sup>设计了第一个三维微电池(图 5)。这个三维电池是在多孔硅或玻璃基底上以 Ni 为阴极集流体,  $\text{MoO}_3\text{S}_2$  为阴极材料, 混合聚合物为电解质, 石墨碳既为阳极材料又作阳极集流体。2μm 厚的阴极膜室温循环 200 圈每次容量损失为 0.2%, 电池的容量达  $2\text{mAh/cm}^2$ , 是同样材料相同阴极膜厚度的二维电池容量的 30 倍。

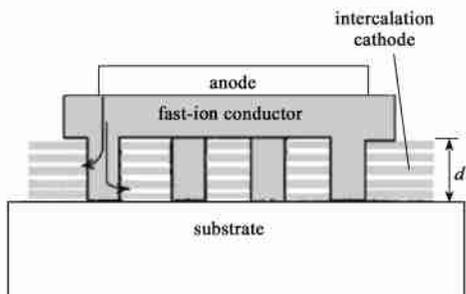


图 3 一种便于锂离子嵌脱的刻蚀得到的阴极结构图<sup>[112]</sup>

Fig. 3 Schematic representation of an etched cathode structure to facilitate the ion access into the van der Waals gap<sup>[112]</sup>

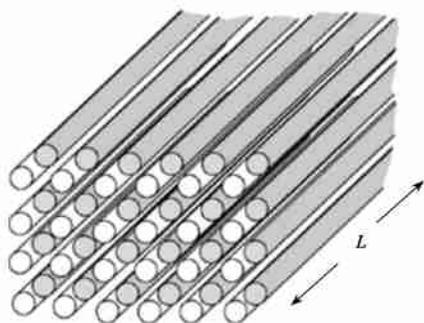


图 4 三维微电池柱状阴极(灰色)阳极(白色)交互排列的立体示意图<sup>[113]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram illustrating a 3 D microbattery design comprising alternating rows of cylindrically shaped cathodes(grey) and anodes(white)<sup>[113]</sup>

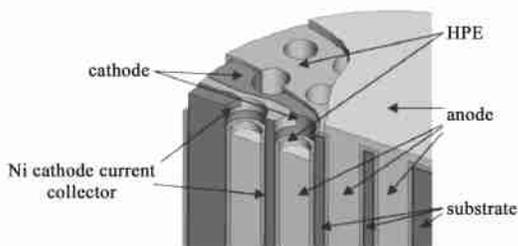


图 5 一种三维薄膜电池的示意图<sup>[114]</sup>

Fig. 5 Schematic isometric view of the 3 D thin film microbattery<sup>[114]</sup>

### 6 结论

随着微加工和微电子技术发展的需要,全固态薄膜锂电池以其优越的性能备受人们的青睐,近年来各主要工业国家掀起了研究薄膜锂电池的热潮。虽然目前在全固态薄膜锂电池研究方面取得了很大的进展,但还有许多实际应用问题亟待解决,如提高电池的容量和循环寿命,发展微电池一体化集成技

术等。主要的解决办法有:(1)研制新组分和新结构的电极材料改善电池的电化学循环性能。(2)制备稳定和高离子传输速度的电解质。目前主要研究的薄膜锂电池的电解质为 LiPON,但制备 LiPON 电解质膜的工艺要求较高,  $10^{-6}$  S/cm 级别的电导率无法满足电池的大电流放电要求。改进 LiPON 电解质膜的制备技术,开发新型的高电导率固体电解质仍然是一个重要的课题。(3)目前所研究的薄膜锂电池大都是二维结构,其有效面积偏小,活性物质的利用率低,而目前的各种微器件要求使用的电源具有较高的体积能量密度,因此结合各种微加工技术,制备三维结构的薄膜锂电池越来越受到人们的重视。

### 参 考 文 献

[ 1 ] Meunier G, Domyo R, Levasseur A. Mater. Sci. Eng. B, 1989, 3: 19—23

[ 2 ] Dyer C K. Nature, 1990, 343: 546—547

[ 3 ] Julien C. Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives(ed. Pistoia G), vol. 5. Amsterdam: Elsevier, 1994. 167

[ 4 ] Jones S D, Akridge J R. Handbook of Solid State Batteries and Capacitors(ed. Munshi M Z A). Singapore: World Scientific, 1995. 209

[ 5 ] Souquet J L, Duclot M. Solid State Ionics, 2002, 148: 375—379

[ 6 ] Sanchez J Y, Alloin F, Chaix N, et al. Solid State Ionics, Science and Technology (ed. Chowdari B V R). Singapore, 1998. 173

[ 7 ] Amand M, Sanchez J Y, Gauthier M, et al. The Electrochemistry of Novel Materials(eds. Lipkoski J, Ross P N), vol. 3. VCH Publisher, 1993. 65

[ 8 ] Feuillade G, Perche P. J. Appl. Electrochem., 1975, 5: 63—67

[ 9 ] Tarascon J M, Gozdz A S, Schmutz C, et al. Solid State Ionics, 1996, 86/88: 49—54

[ 10 ] Michot T, Nishimoto A, Watanabe M. Electrochim. Acta, 2000, 45: 1347—1360

[ 11 ] Murata K, Isuchi S, Yoshihisa Y. Electrochim. Acta, 2000, 45: 1501—1508

[ 12 ] Srosati B. Electrochim. Acta, 2000, 45: 2461—2466

[ 13 ] Koksang P, Olsen I I, Tonder P E, et al. J. Power Sources, 1990, 32: 175—180

[ 14 ] Ilic D. in Abstract No. 17 of the 13th IBA Batteries and Batteries Materials Symposium. Marrakesh, Morocco. 1999

[ 15 ] Nakane I, Watanabe H. ISSI Lett., 2000, 10: 3—6

[ 16 ] Saunier J, Alloin F, Sanchez J Y, et al. J. Power Sources, 2003, 119/121: 454—459

[ 17 ] Kumagai N, Kitamoto H, Baba M, et al. J. Appl. Electrochem., 1998, 28: 41—41

[ 18 ] Kanehori K, Matsumoto K, Miyauchi K, et al. Solid State Ionics, 1983, 9/10: 1445—1448

- [19] Jones S D, Akridge J R. *J. Power Sources*, 1993, 43/44: 505—513
- [20] Bates J B, Dudney N J, Lubben D C, et al. *J. Power Sources*, 1995, 54: 58—62
- [21] Bates J. *Electron. Eng.*, 1997, 69: 63—64
- [22] Bates J B, Dudney N J, Neudecher B, et al. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 33—45
- [23] Neudecher B J, Dudney N J, Bates J B. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 517—523
- [24] Neudecher B J, Zuhr R A, Bates J B. *J. Power Sources*, 1999, 81: 27—32
- [25] Dudney N J, Bates J B, Zuhr R A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146: 2455—2464
- [26] Hart F X, Bates J B. *J. App. Phys.*, 1998, 83: 7560—7566
- [27] Jeon E J, Shin Y W, Nam S C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148: A318—A322
- [28] Chen C H, Kelder E M, Schoonman J. *J. Power Sources*, 1997, 68: 377—380
- [29] Baba M, Kumagai N, Kobayashi H, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, 1999, 2: 320—322
- [30] Baba M, Kumagai N, Fujita N, et al. *J. Power Sources*, 2001, 97/98: 798—800
- [31] Lee S J, Baik H K, Lee S M. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5: 32—35
- [32] Kuwata N, Kawamura J, Toribami K. *Electrochem. Commun.*, 2004, 6: 417—421
- [33] Hess M, Lebraud E, Levasseur A. *J. Power Sources*, 1997, 68: 204—207
- [34] Abe T, Takeda K, Fukutsuka T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151: C694—C697
- [35] Courtney I A, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 2943—2948
- [36] Lee W H, Son H C, Moon H S, et al. *J. Power Sources*, 2000, 89: 102—105
- [37] Winter M, Besenhard J O. *Electrochim. Acta*, 1999, 45: 31—50
- [38] Lee S J, Lee H Y, Jeong S H, et al. *J. Power Sources*, 2002, 111: 345—349
- [39] Nam S C, Yoon Y S, Cho W I, et al. *Electrochem. Commun.*, 2001, 3: 6—10
- [40] Neudecker B J, Zuhr R A. *Battery Materials*, 2000, 24: 295—295
- [41] Netz A, Huggins R A, Weppner W. *J. Power Sources*, 2003, 119/121: 95—100
- [42] Kim Y L, Lee H Y, Jang S W, et al. *Electrochim. Acta*, 2003, 48: 2593—2597
- [43] Weydanz W J, Wohlfahrt-Mehrens M, Huggins R A. *J. Power Sources*, 1999, 81/82: 237—242
- [44] Dong H, Ai X P, Yang H X. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5: 952—957
- [45] Wang G X, Sun L, Bradhurst D H, et al. *J. Power Sources*, 2000, 88: 278—281
- [46] Wang G X, Sun L, Bradhurst D H, et al. *J. Alloys Compd.*, 2000, 306: 249—252
- [47] Lee S J, Baik H K, Lee S M. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5: 32—35
- [48] Lee S J, Lee H Y, Baik H K, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121: 113—116
- [49] Wolfenstine J. *J. Power Sources*, 2003, 124: 241—245
- [50] Arani A, Huggins R A. *J. Power Sources*, 1992, 38: 363—372
- [51] Beaulieu L Y, Hewitt K C, Turner R L, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150: A149—A156
- [52] Fleischauer M D, Topple J M, Dahn J R. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2005, 8: A137—A140
- [53] Sakaguchi H, Toda T, Esaka T. *Electrochem.*, 2005, 73: 505—508
- [54] Xie J, Zhao X B, Cao G S, et al. *J. Power Sources*, 2005, 140: 350—354
- [55] Dudney N J, Yang Y I. *J. Power Sources*, 2003, 119: 300—304
- [56] Rho Y H, Karamura K, Fujisaki M, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 151: 151—157
- [57] Jang Y I. *J. Power Sources*, 2003, 119/121: 295—299
- [58] Dudney N J. *J. Power Sources*, 2003, 119/121: 300—304
- [59] Vasanthi R, RuthMangani I, Manoravi P, et al. *Scripta Mater.*, 2004, 50: 1329—1333
- [60] Uchimoto Y, Arnezawa K, Funushita T, et al. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 2377—2381
- [61] Karamura K, Akutagawa N, Dokko K. *J. Power Sources*, 2005, 146: 86—89
- [62] Rho Y H, Kanamura K. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 559: 69—75
- [63] Park Y J, Kim J G, Kim M K, et al. *J. Power Sources*, 1998, 76: 41—47
- [64] Dudney N J. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, 116: 245—249
- [65] Eftekhari A. *J. Power Sources*, 2004, 132: 240—243
- [66] Eftekhari A. *J. Power Sources*, 2003, 124: 182—190
- [67] Mohamedi M, Makino A, Dokko K, et al. *Electrochim. Acta*, 2002, 48: 79—84
- [68] Urbano A, de Castro S C, Landers R, et al. *J. Power Sources*, 2001, 97/98: 328—331
- [69] Kim H K, Seong T Y, Yoon Y S. *Solid State Lett.*, 2002, 5: A252—A255
- [70] Endo E, Yasuda T, Yamaura K, et al. *J. Power Sources*, 2001, 93: 87—92
- [71] Montorn L A, Abbate M, Almeida E C, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 309: 14—18
- [72] Abbate M, de Groot F M F, Fuggle J C, et al. *Phys. Rev. B*, 1991, 44: 5419—5422
- [73] Kim H K, Seong T Y, Cho W, et al. *J. Power Sources*, 2002, 109: 178—183
- [74] Wang G X, Lindsay M J, Ionescu M, et al. *J. Power Sources*, 2001, 97/98: 298—302
- [75] Zhecheva E, Stoyanova R. *Solid State Ionics*, 1993, 66: 143—149

- [ 76 ] Yamada K, Sato N, Fujino T, et al. *J. Solid State Electrochem.*, 1999, 3: 148—153
- [ 77 ] Liu P, Lee S H, Tracy C E, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119: 305—309
- [ 78 ] Kim Y T, Gopukumar S, Kim K B, et al. *J. Power Sources*, 2003, 117: 110—117
- [ 79 ] Wu Q H, Thissen A, Jaegemann W. *Surf. Sci.*, 2005, 578: 203—212
- [ 80 ] Bates J B, Dudney N J, Gruzalski G R, et al. *J. Power Sources*, 1993, 43: 103—110
- [ 81 ] Passerini S, Chang D, Chu X, et al. *Chem. Mater.*, 1995, 7: 780—785
- [ 82 ] Lee J M, Hwang H S, Cho W I, et al. *J. Power Sources*, 2004, 136: 122—131
- [ 83 ] Kim H K, Seong T Y, Yoon Y S. *J. Power Sources*, 2002, 112: 67—75
- [ 84 ] Huang F, Fu Z W, Qin Q Z. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5: 262—266
- [ 85 ] 储秋艳(Chu Y Q), 黄峰(Huang F), 秦启宗(Qin Q Z). *化学物理学报*(*Chin. J. Chem. Phys.*), 2002, 15: 193—197
- [ 86 ] Ohtsuka H, Sakurai Y. *Solid State Ionics*, 2001, 144: 59—64
- [ 87 ] Julien C M. *Mater. Sci. Eng. R: Reports*, 2003, 40: 47—102
- [ 88 ] Sugawara M, Kitada Y, Matsuki K. *J. Power Sources*, 1989, 26: 373—379
- [ 89 ] Dong W, Dunn B. *Ceram. Trans.*, 2000, 109: 329—339
- [ 90 ] Yufit V, Nathan M, Golodnitsky D, et al. *J. Power Sources*, 2003, 122: 169—173
- [ 91 ] Yufit V, Freedman K, Nathan M, et al. *Electrochim. Acta*, 2004, 50: 417—420
- [ 92 ] Jones S D, Akridge J R. *J. Power Sources*, 1995, 54: 63—67
- [ 93 ] Martir Litas I, Vinatier P, Levasseur A, et al. *J. Power Sources*, 2001, 97/98: 545—547
- [ 94 ] Deniard P, Dulac A M, Rocquefelte X, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, 65: 229—233
- [ 95 ] 唐致远(Tang Z Y), 韩彬(Han B), 王健英(Wang J Y)等. *电源技术*(*Chin. J. Power Sources*), 2005, 29(8): 556—559
- [ 96 ] Huang X, Ma J F, Wu P W, et al. *Mater. Lett.*, 2005, 59: 578—582
- [ 97 ] West W C, Whitacre J F. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150: A1660—A1666
- [ 98 ] Kanehori K, Matsumoto K, Miyauchi K, et al. *Solid State Ionics*, 1983, 9/10: 1445—1448
- [ 99 ] Levasseur A, Kbala M, Hagenmuller P, et al. *Solid State Ionics*, 1983, 9/10: 1439—1444
- [ 100 ] Creus R, Saradin J, Astier R, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, 1989, 3: 109—112
- [ 101 ] Jones S D, Akridge J R. *J. Power Sources*, 1995, 64: 63—67
- [ 102 ] Ohtsuka H, Sakurai Y. *Solid State Ionics*, 2001, 144: 59—64
- [ 103 ] Bates J B, Dudney N J, Gruzalski G R, et al. *Solid State Ionics*, 1992, 53/56: 647—654
- [ 104 ] Yu X H, Bates J B, Jellison G E Jr, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 524—532
- [ 105 ] Wang B, Bates J B, Hart F X, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 3203—3213
- [ 106 ] Zhao S L, Fu Z W, Qin Q Z. *Thin Solid Films*, 2002, 415: 108—113
- [ 107 ] 刘文元(Liu W Y), 傅正文(Fu Z W), 秦启宗(Qin Q Z). *化学学报*(*Acta Chim. Sinica*), 2004, 62(22): 2223—2227
- [ 108 ] Birke P, Chu W F, Weppner W. *Solid State Ionics*, 1997, 93: 1—15
- [ 109 ] Ahn J K, Yoon S G. *Electrochim. Acta*, 2004, 50: 371—374
- [ 110 ] Bates J B, Dudney N J, Neudecker B, et al. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 33—45
- [ 111 ] Neudecker B J, Dudney N J, Bates J B. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 517—523
- [ 112 ] Bakanski M. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2000, 62: 21—35
- [ 113 ] Hart R W, White H S, Bruce D, et al. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5: 120—123
- [ 114 ] Nathan M, Golodnitsky D, Yufit V, et al. *J. Microelectromechanical Sys.*, 2005, 14: 879—885