



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I591874 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：102102528

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/058 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2012/01/24 美國

13/357,320

(71)申請人：易諾維公司(美國) ENOVIX CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：羅西里 艾司霍克 LAHIRI, ASHOK (US)；史博汀茲 羅伯特 M SPOTNITZ, ROBERT M. (US)；史霍 尼洛夫 S SHAH, NIRAV S. (US)；拉瑪布拉曼尼安 姆拉里 RAMASUBRAMANIAN, MURALI (IN)；洛斯特 哈洛德 J 三世 RUST, HARROLD J. III (US)；威爾擴克斯 詹姆士 D WILCOX, JAMES D. (US)；阿姆斯壯 麥可 J ARMSTRONG, MICHAEL J. (US)；布魯斯卡 布萊恩 E BRUSCA, BRIAN E. (US)；卡斯托汀 克里斯多夫 G CASTLEDINE, CHRISTOPHER G. (CA)；洛奇藍 蘿莉 J LAUCLAN, LAURIE J. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201126799A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：38 項 圖式數：14 共 85 頁

(54)名稱

微結構化電極結構

MICROSTRUCTURED ELECTRODE STRUCTURES

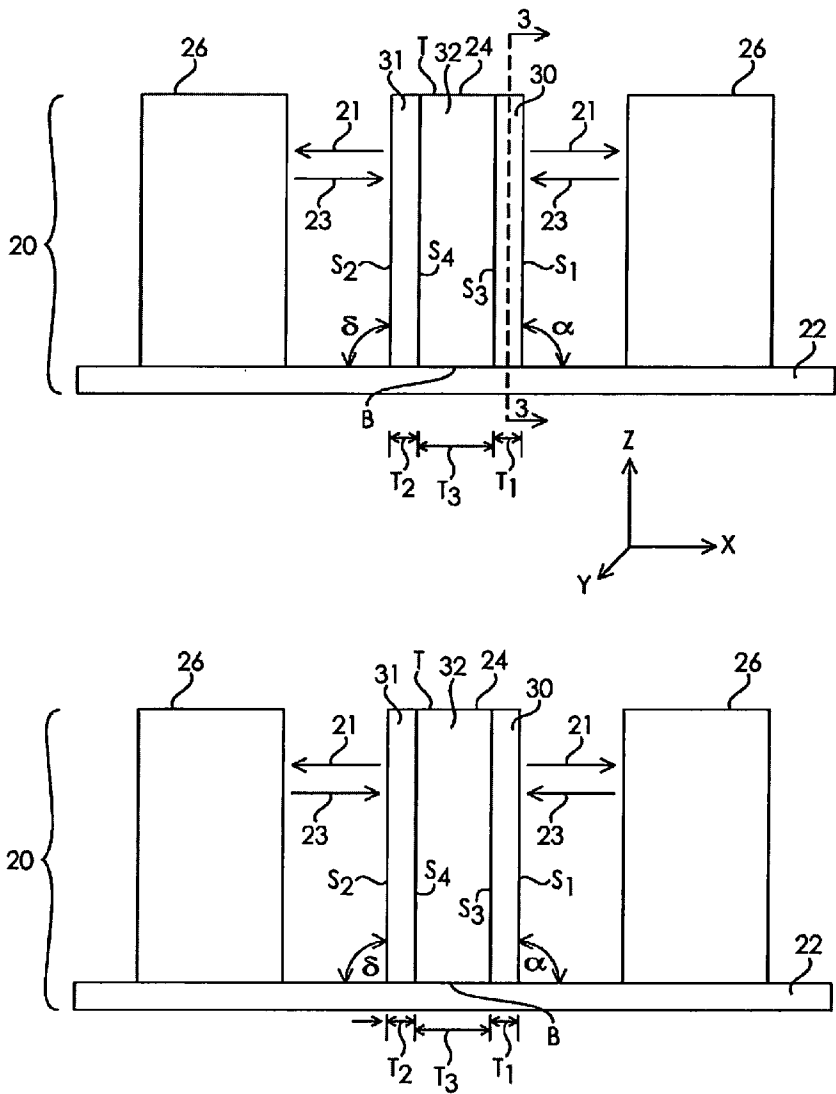
(57)摘要

本發明揭示一種用於一能量儲存裝置中之結構，該結構包括：一主幹系統，其大體上從一參考平面垂直延伸；及一群微結構化陽極主動材料層，其由該等主幹之側面支撐，該等微結構化陽極主動材料層之各者具有至少 0.1 的空隙體積分率及至少 1 微米的厚度。

A structure for use in an energy storage device, the structure comprising a backbone system extending generally perpendicularly from a reference plane, and a population of microstructured anodically active material layers supported by the lateral surfaces of the backbones, each of the microstructured anodically active material layers having a void volume fraction of at least 0.1 and a thickness of at least 1 micrometer.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 20 . . . 單元
 - 21 . . . 箭頭
 - 22 . . . 基座
 - 23 . . . 箭頭
 - 24 . . . 陽極結構
 - 26 . . . 陰極結構
 - 30 . . . 陽極主動材料層
 - 31 . . . 陽極主動材料層
 - 32 . . . 陽極主幹
 - B . . . 底面
 - S₁ . . . 側面
 - S₂ . . . 側面
 - S₃ . . . 後表面
 - S₄ . . . 後表面
 - T . . . 頂面
 - T₁ . . . 厚度
 - T₂ . . . 厚度
 - T₃ . . . 厚度
 - α . . . 角度
 - δ . . . 角度



第 2 圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號： 102102528

※ 申請日期： 102. 1. 23

※IPC 分類： H01M 10/058 (2006.1)
H01M 10/052 (2006.1)

一、發明名稱：(中文/英文)

微結構化電極結構/MICROSTRUCTURED ELECTRODE STRUCTURES

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於一能量儲存裝置中之結構，該結構包括：一主幹系統，其大體上從一參考平面垂直延伸；及一群微結構化陽極主動材料層，其由該等主幹之側面支撐，該等微結構化陽極主動材料層之各者具有至少 0.1 的空隙體積分率及至少 1 微米的厚度。

三、英文發明摘要：

A structure for use in an energy storage device, the structure comprising a backbone system extending generally perpendicularly from a reference plane, and a population of microstructured anodically active material layers supported by the lateral surfaces of the backbones, each of the microstructured anodically active material layers having a void volume fraction of at least 0.1 and a thickness of at least 1 micrometer.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

20	單 元
21	箭 頭
22	基 座
23	箭 頭
24	陽 極 結 構
26	陰 極 結 構
30	陽 極 主 動 材 料 層
31	陽 極 主 動 材 料 層
32	陽 極 主 幹
B	底 面
S ₁	側 面
S ₂	側 面
S ₃	後 表 面
S ₄	後 表 面
T	頂 面
T ₁	厚 度
T ₂	厚 度
T ₃	厚 度
α	角 度
δ	角 度

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係關於用於能量儲存裝置中之結構、併有此等結構之能量儲存裝置及用於製造此等結構及能量裝置之方法。

【先前技術】

搖椅或插入式二次電池係能量儲存裝置的一種類型，其中載體離子（諸如鋰、鈉或鉀離子）透過電解質在陽極電極與陰極電極之間移動。二次電池可包括單個電池單元或已經電耦合以形成電池之兩個以上電池單元，每一電池單元包括陽極電極、陰極電極及電解質。

在搖椅電池單元中，陽極及陰極兩者包括其中插入並析出載體離子之材料。當電池放電時，載體離子自陽極析出並且插入至陰極中。當電池充電時，相反過程發生：載體離子自陰極析出並插入至陽極中。

圖 1 展示諸如非水溶鋰離子電池之既有能量儲存裝置之電化學堆疊的橫截面圖。電化學堆疊 1 包括陰極電流收集器 2，該陰極電流收集器之頂部上組裝陰極層 3。此層由微孔隔離器 4 覆蓋，陽極電流收集器 5 及陽極層 6 之總成放置在微孔隔離器上。此堆疊有時用陽極電流收集器 5 上方之另一隔離器層（未展示）覆蓋、捲成並填滿成一罐，且用非水溶電解質填充以組裝二次電池。

陽極及陰極電流收集器蓄積來自各自的主動電化學電

極之電流並且實現電流至電池外部的環境之轉移。陽極電流收集器之一部分與陽極主動材料實體接觸，而陰極電流收集器之一部分與陰極主動材料接觸。該等電流收集器不參與電化學反應且因此限於在陽極及陰極之各自電化學電位範圍中電化學穩定之材料。

為了使電流收集器將電流帶至電池外部的環境，電流收集器通常連接至突片、標籤、饋通封裝或饋通外殼（統稱為接觸件）。接觸件之一端連接至一或多個電流收集器，而另一端穿過電池封裝以電連接至電池外部之環境。陽極接觸件連接至陽極電流收集器並且陰極接觸件藉由焊接、捲邊或超聲波接合連接至陰極電流收集器或用導電膠膠黏於適當位置。

在充電過程中，隨著鋰離子進入陽極層 6，鋰離開陰極層 3 並且行進通過隔離器 4。取決於所使用的陽極材料，鋰離子插入（例如，就座於陽極材料之基質中而不形成合金）或形成合金。在放電過程期間，鋰離開陽極層 6、行進穿過隔離器 4 並穿過至陰極層 3。電流導體將來自電池接觸件（未展示）的電子傳導至電極或反之亦然。

既有能量儲存裝置（諸如電池、燃料電池及電化學電容器）通常具有如圖 1 所示之二維薄片狀構造（例如，平坦或螺旋纏繞層壓板），每一層壓板之表面積大致等於其幾何覆蓋面積（忽略多孔性及表面粗糙度）。

文獻中已提出三維電池作為改良電池容量及主動材料利用之方法。已提出三維構造可用於提供相較於二維薄

片狀電池構造之更大表面積及更高能量。歸因於可從小幾何面積獲得之數量增加的能量，製造三維能量儲存裝置有好處。參見例如 Rust 等人之 WO2008/089110 及 Long 等人之「Three-Dimensional Battery Architectures」, *Chemical Reviews*, (2004) ,104,4463-4492。

亦已提出新陽極及陰極材料作為改良二次電池之能量密度、安全性、充電/放電速率及循環壽命之方法。此等新高容量材料中的一些（諸如鋰電池中之矽、鋁或錫陽極）具有明顯體積膨脹，其在離子插入及析出期間導致自其既有電子電流收集器崩解及脫落。例如，已提出矽陽極用作碳電極之替代，因為在鋰電池應用中，矽陽極具有鋰之主體材料的每單位體積提供明顯較大能量之容量。參見例如，Konishiike 等人之美國專利公開案第 2009/0068567 號；Kasavajjula 等人之「Nano-and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells」, *Journal of Power Sources* 163 (2007) 1003-1039。當鋰插入至陽極中時矽化鋰之形成導致體積明顯改變，其可造成陽極裂紋形成及粉碎。因此，電池之容量可隨著電池重複放電及充電而減小。

已提出各種策略來克服由矽陽極因重複充電及放電循環而經歷的明顯體積變化出現的挑戰。例如，Bourderau 等人揭示非晶矽（Bourderau 等人之「Amorphous Silicon As A Possible Anode Material For Li-Ion Batteries」, *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 233-236)。Li 等人

揭示矽奈米導線 (Li 等人之「The Crystal Structural Evolution Of Nano-Si Anode Caused By Lithium Insertion And Extraction At Room Temperature」, *Solid State Ionics* 135 (2000) 181-191)。在 NL1015956 中, Sloe Yao Kan 揭示一種用於電池之多孔矽電極。Shin 等人亦揭示用於電池之多孔矽電極 (Shin 等人之「Porous Silicon Negative Electrodes For Rechargeable Lithium Batteries」, *Journal of Power Sources* 139 (2005) 314-320)。

亦已提出單塊電極 (即, 包括在不使用接合劑的情況下保持其形狀的電極材料塊) 作為改良已經模製或否則形成為一形狀且取決於導電劑或接合劑來保持顆粒狀材料聚結物之形狀的顆粒電極的效能 (重量及體積能量密度、速率等等)。單塊陽極例如可包括整塊矽 (例如, 單晶矽、多晶矽或非晶矽) 或其可包括已經燒結或否則經處理以熔合陽極材料在一起並且移除任何接合劑之聚結顆粒塊。在一此例示性實施例中, 矽晶圓可用作鋰離子電池之單塊陽極材料, 晶圓之一側透過隔離器耦合至第一陰極元件, 而另一側耦合至與第一陰極元件相對之第二陰極元件。在此等配置中, 大量技術挑戰之一者係收集來自單塊電極之電流並將該電流載送至電池外部同時高效利用電池內部的可用空間的能力。

亦可藉由減小非主動組件重量及體積來更高效地包封電池而增大習知電池的能量密度。當前電池使用相對厚的電流收集器, 因為構成電流收集器之箔係以最小厚度

需求使用以成為足夠堅固來經受主動材料施加過程。若實現本發明來將電流收集與處理限制分離，則可預期效能之優點。

無論多種方法為何，仍需改良電池容量及主動材料利用。

【發明內容】

本發明之各種態樣之一係提供三維結構用於能量儲存裝置（諸如電池、燃料電池及電化學電容器）中。此等三維結構包括主幹結構之側面上之一層微結構化陽極主動材料，該層含有當其在充電狀態與放電狀態之間循環時適應陽極主動材料之明顯體積變化的空隙分率。有利地，此等三維結構可併入已垂直堆疊之兩個或更多個電池單元中，其中在正交於電池單元之堆疊方向之方向上量測電池單元中陽極主動材料與陰極材料之間的最短距離（例如，在 X-Y-Z 座標中，若堆疊方向在 Z 方向上，則在 X-方向或 Y-方向上量測陽極主動材料與陰極材料之間的最短距離），此等三維能量儲存裝置相較於習知裝置每單位幾何面積可產生較高能量儲存及擷取。相較於二維能量儲存裝置，針對所儲存之特定量的能量，其等亦可諸如藉由最小化或減小陽極與陰極之間的電子及離子轉移的輸送距離而提供更高速率之能量擷取。此等裝置可能更適合於小型化及其中裝置可利用的幾何面積受限及/或其中能量密度需求高於薄片狀裝置可達成之需求的

應用。

因此，簡言之，本發明之一態樣係一種用於能量儲存裝置中之結構。該結構包括一群微結構化陽極主動材料層，其中 (a) 該群之成員包括一纖維狀或多孔陽極主動材料且具有基本上垂直於參考平面之表面、(ii) 在平行於該參考平面之方向上所量測之至少 1 微米之厚度、在正交於該參考平面之方向上所量測之至少 50 微米之高度，及至少 0.1 之空隙體積分率。此外，在平行於該參考平面之一方向上所量測之該群之至少兩個成員之間的線性距離大於該群中之任何層的最大高度。

本發明之另一態樣係一種用於包括主幹網之能量儲存裝置中之結構，該主幹網包括一系列側面。該等側面基本上垂直於參考平面且具有在基本上垂直於該參考平面之方向上所量測之至少 50 微米的高度。該結構進一步包括由該等側面支撐之一群微結構化陽極主動材料層，在平行於該參考平面之方向上所量測之該群中之至少兩個側面之間的最大線性距離大於該系列中之任何側面的最大高度。微結構化陽極主動材料層包括前表面、後表面及纖維狀或多孔陽極主動材料，該等微結構化陽極主動材料層具有至少 0.1 的空隙體積分率及前表面與後表面之間之至少 1 微米的厚度。每一此微結構化陽極主動材料層之後表面在支撐此微結構化陽極主動材料層之主幹的側面之近端。每一此微結構化陽極主動材料層之前表面在支撐此微結構化陽極主動材料層之主幹的側面之遠

端。微結構化陽極主動材料層之群之成員所包括的纖維於纖維至包括此等纖維之群成員的後表面的附接點處附接至基本上平行於參考平面的中心軸且具有該等中心軸。微結構化陽極主動材料層之群之成員所包括的孔具有孔開口，該等孔開口具有基本上平行於該參考平面之主軸。

本發明之另一態樣係一種用於能量儲存裝置中之電化學堆疊。在堆疊配置中，該電化學堆疊包括陰極結構、隔離器層及陽極結構。該等隔離器層佈置在陽極結構與陰極結構之間，在電化學堆疊中陰極結構、隔離器層及陽極結構之堆疊方向平行於參考平面。陽極結構包括一群微結構化陽極主動材料層，其中 (a) 該群之成員包括一纖維狀或多孔陽極主動材料且具有 (i) 基本上垂直於該參考平面之表面，(ii) 在平行於該參考平面之方向上所量測之至少 1 微米之厚度，(iii) 在正交於該參考平面之方向上所量測之至少 50 微米之高度，及 (iv) 至少 0.1 之空隙體積分率。此外，在平行於參考平面之方向上所量測之該群之至少兩個成員之間的線性距離大於該群之成員的最大高度。

本發明之另一態樣係一種用於能量儲存裝置中之電化學堆疊。該電化學堆疊包括一群陽極結構、陰極結構及介於陽極結構與陰極結構之間包括多孔介電材料之隔離器層。陽極結構、陰極結構及隔離器層在基本上平行於參考平面之方向上堆疊，其中每一陽極結構包括 (a) 具

有側面之主幹，該側面基本上垂直於參考平面且具有在基本上垂直於參考平面之表面的方向上所量測之至少 50 微米的高度；及 (b) 由側面支撐之微結構化陽極主動材料層。在平行於參考平面之方向上所量測之該群之至少兩個成員之間的線性距離大於該群之成員的最大高度。微結構化陽極主動材料層包括後表面、前表面及纖維狀或多孔陽極主動材料。微結構化陽極主動材料層進一步具有至少 0.1 的空隙體積分率及後表面與前表面之間之至少 1 微米的厚度，其中 (i) 每一此微結構化陽極主動材料層之後表面在支撐此微結構化陽極主動材料層之主幹的側面之近端，(ii) 每一此微結構化陽極主動材料層之前表面在支撐此微結構化陽極主動材料層之主幹的側面的遠端，(iii) 微結構化陽極主動材料層之群之成員所包括的纖維附接至基本上垂直於包括此等纖維之成員的後表面的中心軸並且具有該等中心軸，且 (iv) 微結構化陽極主動材料層之群之成員所包括的孔具有孔開口，該等孔開口具有基本上平行於參考平面之主軸。

本發明之另一態樣係一種包括載體離子、非水溶電解質及電化學堆疊之能量儲存裝置，該等載體離子係鋰、鈉或鉀離子，在堆疊配置中，該電化學堆疊包括陰極結構、隔離器層及陽極結構，該等隔離器層佈置在陽極結構與陰極結構之間。在該電化學堆疊中，陰極結構、隔離器層及陽極結構之堆疊方向平行於參考平面。該等陽極結構包括一群微結構化陽極主動材料層，其中 (a) 該

群之成員包括纖維狀或多孔陽極主動材料且具有 (i) 基本上垂直於參考平面之表面，(ii) 在平行於該參考平面之方向上所量測之至少 1 微米之厚度，(iii) 在正交於該參考平面之方向上所量測之至少 50 微米之高度，及 (iv) 至少 0.1 之空隙體積分率，在平行於該參考平面之方向上所量測之該群之至少兩個成員之間的線性距離大於微結構化陽極主動材料層之群之任何成員的最大高度。

本發明之另一態樣係一種包括載體離子、非水溶電解質及至少兩個電化學堆疊之二次電池，該等載體離子係鋰、鈉或鉀離子。在堆疊配置中，該等電化學堆疊之各者包括陰極結構、隔離器層及陽極結構。隔離器層佈置在陽極結構與陰極結構之間，且在每一此電化學堆疊中，陰極結構、隔離器層及陽極結構之堆疊方向平行於參考平面。該等陽極結構包括一群微結構化陽極主動材料層，其中 (a) 該群之成員包括纖維狀或多孔陽極主動材料且具有 (i) 基本上垂直於參考平面之表面，(ii) 在平行於該參考平面之方向上所量測之至少 1 微米之厚度，(iii) 在正交於該參考平面之方向上所量測之至少 50 微米之高度，及 (iv) 至少 0.1 之空隙體積分率。此外，該等電化學堆疊在正交於參考平面之方向上相對於彼此堆疊。

其他目的及特徵將部分顯而易見且部分在下文中指出。

【實施方式】

本發明之各種態樣之一可提及為當併入能量儲存裝置諸如電池、電容器及燃料電池之電化學堆疊中時提供特定優點之三維結構。例如，此等結構可併入其中陽極、陰極及/或隔離器本質上係非薄片狀之二次電池中。有利地，此等薄片狀陽極結構及陰極結構之表面積可超過支撐電極之基座之幾何覆蓋面積達 1.5 倍、2 倍、2.5 倍或甚至 3 倍或更多。在一較佳例示性實施例中，此等結構併入其中選自鋰、鈉及鉀離子之載體離子在陽極與陰極之間移動的二次電池中。

圖 2 示意描繪根據本發明之一實施例之三維電池的兩個單元之電化學堆疊。為便於圖解說明，圖 2 中針對每一單元 20 僅描繪一個陽極結構 24 及兩個陰極結構 26 且在圖 2 中僅出現兩個電池；然而，實際上，每一單元之電化學堆疊將通常包括自共同參考平面垂直延伸之一系列陽極及陰極結構，每一單元之陽極結構及陰極結構的數目及電池中之單元數目取決於應用。例如，在一實施例中，電化學堆疊中之陽極結構的數目係至少 10。進一步舉例而言，在一實施例中，電化學堆疊中之陽極結構的數目係至少 50。進一步舉例而言，電化學堆疊中之陽極結構的數目係至少 100。

如所描繪，每一單元 20 之電化學堆疊包括基座 22、陽極結構 24 及陰極結構 26。每一陽極結構 24 自共同參考平面、基座 22 之表面（如所示）垂直凸出（即，在如由圖 2 中之軸所示的 Z 方向上），且具有基座 22 之近端之

底面 B、基座 22 遠端之頂面 T 及自頂面 T 延伸至底面 B 之側面 S_1 、 S_2 。側面 S_1 以角度 α 與基座 22 之表面相交且側面 S_2 以角度 δ 與基座 22 之表面相交。在一較佳實施例中， α 與 δ 近似相等且介於 80° 與 100° 之間。例如，在一實施例中， α 與 δ 近似相等且係 $90^\circ \pm 5^\circ$ 。在一尤佳實施例中， α 與 δ 基本上相同且近似 90° 。無關於相交角度，通常較佳的是，側面 S_1 及 S_2 之各者之表面區域的大部分基本上垂直於參考平面（在此實施例中係基座 22 之表面）；換言之，通常較佳的是側面 S_1 及 S_2 之各者之表面區域的大部分位於以介於約 80° 與 100° 之間且更佳以 $90^\circ \pm 5^\circ$ 之的角度與參考平面（基座 22 之表面，如所示）相交的一個平面（或多個平面）中。亦通常較佳的是頂面 T 基本上垂直於側面 S_1 及 S_2 且基本上平行於參考平面（在此實施例中係基座 22 之表面）。例如，在一當前較佳實施例中，基座 22 具有基本上平坦之表面且陽極結構 24 具有基本上平行於參考平面（即，在此實施例中係基座 22 之平坦表面）之頂面 T，且側面 S_1 及 S_2 基本上垂直於參考平面（即，在此實施例中係基座 22 之平坦表面）。

如所示，每一陽極結構 24 包括具有厚度 T_3 （在平行於參考平面（如所示之基座 22 之平坦表面）之方向上自表面 S_3 至 S_4 所量測）之陽極主幹 32 及分別具有厚度 T_1 （在平行於參考平面（如所示之基座 22 之平坦表面）之方向上自表面 S_1 至 S_3 所量測）及 T_2 （在平行於參考平面（如

所示之基座 22 之平坦表面) 之方向上自表面 S_2 至 S_4 所量測) 之陽極主動材料層 30、31。在充電過程期間，隨著鋰離子進入陽極主動材料層 30、31，鋰(或其他載體)離開陰極結構 26 且通常透過隔離器(未展示)在箭頭 23 之方向上行進。取決於所使用的陽極主動材料，鋰離子插入(例如，就座於陽極材料之基質中而不形成合金)或形成合金。在放電過程期間，鋰離子(或其他載體離子)離開陽極主動材料層 30、31 且通常透過隔離器(未展示)在箭頭 21 之方向上行進並進入陰極 26 中。如圖 2 中所示，兩個單元垂直配置(即，在 Z 方向上，如所示)且個別單元之陽極主動材料層與陰極材料之間的最短距離在平行於參考平面(即，在此實施例中係基座 22 之基本上平坦的表面(即如所示在 X-Y 平面中))且正交於單元之堆疊方向(即，如所示在 Z-方向上)之方向上量測，在另一實施例中，兩個單元水平配置(即，在 X-Y 平面中，如圖 2 中所示)，個別單元之陽極主動材料層與陰極材料之間的最短距離係在平行於參考平面(即，在此實施例中係基座 22 之基本上平坦的表面(即，如所示在 X-Y 平面中))之方向上量測，且該等單元之堆疊方向亦平行於參考平面(即，如圖 2 中所示在 X-Y 平面中)。

陽極主幹 32 提供陽極主動材料層 30、31 之機械穩定性。通常，陽極主幹 32 將具有至少 1 微米的厚度 T_3 (在平行於參考平面之表面(即，如所示基座 22 之基本上平坦的表面)之方向上自後表面 S_3 至後表面 S_4 所量測)。

陽極主幹 32 可基本上較厚，但通常將不具有超過 100 微米的厚度。例如，在一實施例中，陽極主幹 32 將具有約 1 微米至 50 微米的厚度。一般而言，陽極主幹將具有至少約 50 微米、更通常至少約 100 微米的高度（如在垂直於參考平面（即，如所示基座 22 之基本上平坦的表面）之方向上所量測）。然而，一般而言，陽極主幹 32 將通常具有不超過約 10,000 微米且更通常不超過約 5,000 微米之高度。舉例而言，在一實施例中，陽極主幹 32 將具有約 5 微米至約 50 微米之厚度及約 50 微米至約 5,000 微米之高度。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主幹 32 將具有約 5 微米至約 20 微米之厚度及約 100 微米至約 1,000 微米之高度。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主幹 32 將具有約 5 微米至約 20 微米之厚度及約 100 微米至約 2,000 微米之高度。

取決於應用，陽極主幹 32 可為電傳導的或絕緣的。例如，在一實施例中，陽極主幹 32 可為電傳導的且可包括陽極主動材料層 30、31 之電流收集器。在一此實施例中，陽極主幹包括具有傳導率為至少約 10^3 西門子/厘米之電流收集器。進一步舉例而言，在一此實施例中，陽極主幹包括傳導率為至少約 10^4 西門子/厘米之電流收集器。進一步舉例而言，在一此實施例中，陽極主幹包括傳導率為至少約 10^5 西門子/厘米之電流收集器。在其他實施例中，陽極主幹 32 係相對非傳導的。例如，在一實施例中，陽極主幹 32 具有小於 10 西門子/厘米之電傳導率。

進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主幹 32 具有小於 1 西門子/厘米之電傳導率。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主幹 32 具有小於 10^{-1} 西門子/厘米之電傳導率。

陽極主幹 32 可包括可塑形之任何材料，諸如金屬、半導體、有機物、陶瓷及玻璃。當前較佳材料包括半導體材料，諸如矽及鍺。然而，或者，碳基有機材料或金屬（諸如鋁、銅、鎳、鈷、鈦及鎢）亦可併入陽極主幹結構中。在一例示性實施例中，陽極主幹 32 包括矽。例如，矽可為單晶矽、多晶矽、非晶矽或其組合。

陽極主動材料層 30、31 經微結構化以提供明顯空隙體積分率以在充電機放電過程期間當鋰離子（或其他載體離子）併入陽極主動材料層 30、31 中或離開陽極主動材料層 30、31 時適應體積膨脹及收縮。一般而言，陽極主動材料層之空隙體積分率係至少 0.1。然而，通常陽極主動材料層之空隙體積分率不大於 0.8。例如，在一實施例中，陽極主動材料層之空隙體積分率係約 0.15 至約 0.75。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層之空隙體積分率係約 0.2 至約 0.7。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層之空隙體積分率係約 0.25 至約 0.6。

取決於微結構化陽極主動材料層之成分及其形成方法，微結構化陽極主動材料層可包括大孔、微孔或介孔或其組合（諸如微孔與介孔之組合或介孔與大孔之組

合)。微孔材料之特徵通常在於小於 10 nm 之孔徑；小於 10 nm 之壁尺寸；1 微米至 50 微米之孔深度；及孔形態，其特徵一般在於「鬆軟多孔」且不規則外觀、非平滑之壁及分支孔。介孔材料之特徵通常在於 10 nm 至 50 nm 之孔尺寸；10 nm 至 50 nm 之壁尺寸；1 微米至 100 微米之孔深度；及孔形態，其特徵一般在於稍微經適當界定之分支孔或樹枝狀孔。大孔材料之特徵通常在於大於 50 nm 之孔尺寸；大於 50 nm 之壁尺寸；1 微米至 500 微米之孔深度；及孔形態，其可為各式各樣、筆直、分支或樹枝狀且具平滑或粗糙壁。此外，空隙體積可包括敞開或封閉空隙或其組合。在一實施例中，空隙體積包括敞開空隙，即，陽極主動材料層含有在陽極主動材料層之前表面（如圖 2 中所示之表面 S_1 、 S_2 ）上具有開口之空隙，該等空隙開口面向隔離器及陰極主動材料且鋰離子（或其他載體離子）可穿過該等空隙開口進入或離開陽極主動材料層；例如，鋰離子在離開陰極主動材料並通常在箭頭 23 所示之方向上行進至陽極主動材料後可透過空隙開口進入陽極主動材料層。在另一實施例中，空隙體積包括封閉空隙，即，陽極主動材料層含有由陽極主動材料圍封之空隙。一般而言，敞開空隙可對載體離子提供更大的介面表面區域，而封閉空隙趨於較不受固態電解質介面（「SEI」）影響，同時每一封閉空隙在載體離子進入時為陽極主動材料層之膨脹提供空間。因此，在特定實施方案中，較佳的是陽極主動材料層包括敞開空

隙與封閉空隙之組合。

陽極主動材料層 30、31 包括可吸收並釋放載體離子(諸如鋰)之陽極主動材料。此等材料包括碳材料(諸如石墨)、或一系列金屬之任一者、半金屬、合金、氧化物及可與鋰形成合金之化合物。可構成陽極材料之金屬或半金屬的特定實例包括錫、鉛、鎂、鋁、硼、鎵、矽、銦、鍺、銻、鉍、鐳、鎢、金、銀、鋅、砷、鈐、釔及鈮。在一例示性實施例中，陽極主動材料層 30、31 包括鋁、錫或矽或其氧化物、其氮化物、其氟化物或其之其他合金。在另一例示性實施例中，陽極主動材料層 30、31 包括微結構化矽或其合金。在一特定較佳實施例中，陽極主動材料層 30、31 包括多孔矽或其合金、矽或其合金之纖維(例如奈米導線)、多孔矽或其合金與矽或其合金之纖維(例如，奈米導線)之組合、或具有至少 0.1 的空隙體積分率之其他形式之微結構化矽或其合金。在此段落中及此專利申請案中的其他處陳述之該等實施例及實例之各者中，陽極主動材料層可為單塊或顆粒聚結物。

一般而言，陽極主動材料層 30、31 分別具有前表面 S_1 、 S_2 ；後表面 S_3 、 S_4 及至少 1 微米之厚度 T_1 、 T_2 （在平行於基座 22 之表面的方向上所量測）。然而，通常陽極主動材料層 30、31 將各具有不超過 200 微米之厚度。例如，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 將具有約 1 微米至約 100 微米之厚度。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 將具有約 2 微米至約 75 微米之

厚度。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料 30、31 具有約 10 微米至約 100 微米之厚度。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 將具有約 5 微米至約 50 微米之厚度。進一步舉例而言，在一此實施例中，陽極主動材料層 30、31 具有約 1 微米至約 100 微米之厚度且含有微結構化矽及/或其合金（諸如矽化鎳）。此外，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 將具有約 1 微米至約 50 微米之厚度且含有微結構化矽及/或其合金（諸如矽化鎳）。一般而言，陽極主動材料層 30、31 具有至少約 50 微米、更通常至少約 100 微米之高度（如在垂直於參考平面（即，如所示基座 22 之基本上平坦的表面）之方向上所量測）。然而，一般而言，陽極主動材料層 30、31 將通常具有不超過約 10,000 微米且更通常不超過約 5,000 微米之高度。舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 將具有約 1 微米至約 200 微米之厚度及約 50 微米至約 5,000 微米之高度。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 將具有約 1 微米至約 50 微米之厚度及約 100 微米至約 1,000 微米之高度。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 將具有約 5 微米至約 20 微米之厚度及約 100 微米至約 1,000 微米之高度。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 將具有約 10 微米至約 100 微米之厚度及約 100 微米至約 1,000 微米之高度。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31

將具有約 5 微米至約 50 微米之厚度及約 100 微米至約 1,000 微米之高度。

在一實施例中，微結構化陽極主動材料層 30、31 包括多孔鋁、錫或矽或其合金。多孔矽層可例如藉由陽極氧化、藉由蝕刻（例如，藉由在單晶矽之（100）表面上沈積金、鉑或金/鈀及以氫氟酸與過氧化氫之混合物蝕刻表面）或藉由本技術中已知之其他方法（諸如圖案化化學蝕刻）而形成。此外，陽極主動材料層將通常具有至少約 0.1 但小於 0.8 之多孔性分率且具有約 1 微米至約 100 微米之厚度。例如，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 包括多孔矽，具有約 5 微米至約 100 微米之厚度，且具有約 0.15 至約 0.75 之多孔性分率。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 包括多孔矽，具有約 10 微米至約 80 微米之厚度且具有約 0.15 至約 0.7 之多孔性分率。進一步舉例而言，在一此實施例中，陽極主動材料層 30、31 包括多孔矽，具有約 20 微米至約 50 微米之厚度，且具有約 0.25 至約 0.6 之多孔性分率。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 包括多孔矽合金（諸如矽化鎳），具有約 5 微米至約 100 微米之厚度，且具有約 0.15 至約 0.75 之多孔性分率。在前述實施例之各者中，陽極主動材料層之厚度將通常超過孔深度。換言之，孔之基座（例如，在陽極主幹 32 近端之孔的表面（參見圖 2））將通常不在陽極主動材料層與陽極主幹之間的邊界（即，圖 2 中所描繪之表面 S_3 ）

及 S_4) 出現；而是，陽極主動材料層與陽極主幹之間的邊界將在距離孔之基座的更大深度處出現（例如，在圖 2 中之箭頭 23 的方向上所量測之更大距離處）。

儘管可能存在明顯孔至孔變化，但是多孔矽（或其合金）之孔具有主軸（有時稱為中心軸），該等主軸主要在化學或電化學蝕刻製程之方向上。現參考圖 3，當陽極主動材料層 32 包括多孔矽時，孔 60 將具有主軸 62，該等主軸主要垂直於側面 S_1 （參見圖 2）且大體平行於參考平面（在此實施例中係基座 22 之平坦表面）。顯然，當如圖 2 所示單元垂直堆疊時，孔之主軸大體正交於單元之堆疊方向（即，當堆疊之方向如圖 2 所示在 Z 方向上時，孔之主軸位於 X-Y 平面中）。

在另一實施例中，微結構化陽極主動材料層 30、31 包括鋁、錫或矽或其合金之纖維。個別纖維可具有約 5 nm 至約 10,000 nm 之直徑（厚度尺寸）及大體對應於微結構化陽極主動材料層 30、31 之厚度的長度。矽之纖維（奈米導線）可例如藉由化學氣相沈積或本技術中已知之其他技術（諸如氣相液相固相（VLS）生長及固相液相固相（SLS）生長）而形成。此外，陽極主動材料層將通常具有至少約 0.1 但小於 0.8 的多孔性分率且具有約 1 微米至約 200 微米之厚度。例如，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 包括矽奈米導線，具有約 5 微米至約 100 微米之厚度，且具有約 0.15 至約 0.75 之多孔性分率。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 包

括矽奈米導線，具有約 10 微米至約 80 微米之厚度，且具有約 0.15 至約 0.7 之多孔性分率。進一步舉例而言，在一此實施例中，陽極主動材料層 30、31 包括矽奈米導線，具有約 20 微米至約 50 微米之厚度，且具有約 0.25 至約 0.6 之多孔性分率。進一步舉例而言，在一實施例中，陽極主動材料層 30、31 包括矽合金（諸如矽化鎳）之奈米導線，具有約 5 微米至約 100 微米之厚度，且具有約 0.15 至約 0.75 之多孔性分率。

儘管可能存在明顯纖維至纖維變化，但是鋁、錫或矽（或其合金）之奈米導線具有主軸（有時稱為中心軸），該等主軸主要垂直於陽極主幹（於奈米導線附接至微結構化陽極主動材料層之點）且平行於支撐主幹之基座的表面（參見圖 2）。顯然，當如圖 2 所示單元垂直堆疊時，纖維之主軸大體正交於單元之堆疊方向。

在另一實施例中，微結構化陽極主動材料層 30、31 包括矽或其合金及多孔矽或其合金之奈米導線。在此等實施例中，陽極主動材料層將通常具有至少約 0.1 但小於 0.8 之多孔性分率且具有約 1 微米至約 100 微米之厚度，如前文結合多孔矽及矽奈米導線所述。

再次參考圖 2，基座 22 用作剛性底板且可構成廣泛材料之任一者。例如，基座 22 可包括陶瓷、玻璃、聚合物或可對整體結構提供足夠剛性之一系列其他材料之任一者。在一實施例中，基座 22 係絕緣的；例如，基座 22 可具有小於 10 西門子/厘米之電傳導率。在一例示性實

施例中，基座 22 可包括絕緣體上矽結構。然而，在一些實施例中，基座 22 可在形成電化學堆疊後移除。

現參考圖 4A 至圖 4E，陽極結構 24 及陰極結構 26 自相同參考平面（在此實施例中係基座 22 之平坦表面）凸出且以週期性方式交替。此外，在圖 4A 至圖 4E 之各者中，每一陽極結構 24 在其底面與頂面之間具有至少一側面（如結合圖 2 之更全面描述）以支撐一群微結構化陽極主動材料層 30。例如，當陽極結構 24 之形狀為柱狀時（圖 4A），微結構化陽極主動材料層至少部分且較佳完全繞側面之圓周延伸。進一步舉例而言，當陽極結構 24 如例如在圖 4B 至圖 4E 中所示具有兩個（或更多個）側面時，陽極主動材料層至少部分覆蓋且較佳完全覆蓋側面之至少一者。此外，該群中之微結構化陽極主動材料層之各者具有高度（在垂直於基座 22 之方向上所量測）且該等層經佈置使得在基本上平行於基座 22 之平坦表面的方向上所量測之該群之至少兩層（例如，層 30A 與層 30B）之間的距離大於該群中之任何層的最大高度。例如，在一實施例中，該群之至少兩層（例如，層 30A 與層 30B）之間的距離比該群中之任何層之最大高度大至少 2 倍，且在一些實施例中，基本上大更多倍，例如至少 5 倍或甚至 10 倍。進一步舉例而言，在一實施例中，該群之大部分層之間的距離比該群中的任何層之最大高度大至少 2 倍，且在一些實施例中，基本上大更多倍，例如至少 5 倍或甚至 10 倍。

圖 4A 展示具有呈柱狀之陽極結構 24 及陰極結構 26 之三維總成。該等柱之各者包括具有自基座 22 垂直凸出之側面（未展示）之主幹。該等主幹之各者之側面支撐陽極主動材料層 30 且該等層 30 經佈置使得該群之至少兩層（例如，層 30A 與層 30B）之間的距離大於該群中之任何層之最大高度。

圖 4B 展示具有呈板狀之陰極結構 26 及陽極結構 24 之三維總成。該等板之各者包括具有自基座 22 垂直凸出之側面（未展示）之主幹。該等主幹之各者的側面支撐陽極主動材料層 30 且該等層 30 經佈置使得該群之至少兩層（例如，層 30A 與層 30B）之間的距離大於該群中之任何層的最大高度。

圖 4C 展示具有呈同心圓形狀之陰極結構 26 及陽極結構 24 之三維總成。該等同心圓之各者包括具有自基座 22 垂直凸出之側面（未展示）的主幹。該等主幹之各者的側面支撐陽極主動材料層 30 且該等層 30 經佈置使得該群之至少兩層（例如，層 30A 與層 30B）之間的距離大於該群中之任何層之最大高度。

圖 4D 展示具有呈波形之陰極結構 26 及陽極結構 24 之三維總成。該等波之各者包括自基座 22 垂直凸出之側面（未展示）的主幹。該等主幹之各者的側面支撐陽極主動材料層 30 且該等層 30 經佈置使得該群之至少兩層（例如，層 30A 與層 30B）之間的距離大於該群中之任何層的最大高度。

圖 4E 展示具有呈蜂窩圖案之陰極結構 26 及陽極結構 24 之三維總成。該等陰極結構 26 在蜂窩結構之每一單位單元的中心處呈柱狀且蜂窩結構之每一單位單元的壁包括具有自基座 22 垂直凸出的側面（未展示）之互連主幹網（系統）。該主幹網（系統）之側面支撐陽極主動材料層 30 且該等層 30 經佈置使得該群之至少兩層（例如，層 30A 與層 30B）之間的距離大於該群中之任何層的最大高度。在一替代實施例中，三維總成係蜂窩結構，但陽極結構及陰極結構之相對位置相對於圖 4E 中所描繪的實施例相反，即，在替代實施例中，該等陽極結構呈柱狀（具有支撐陽極主動材料層之側面）且每一單位單元的壁包括陰極主動材料。

無關於陽極結構之幾何形狀，在一實施例中，電致變色堆疊包括一群微結構化陽極主動材料層，該等層具有至少 20 層陽極主動材料層作為成員。例如，在一實施例中，該群包括至少 50 個成員。進一步舉例而言，在一實施例中，該群包括至少 100 個成員。在其他實施例中，該群可包括至少 150 個、至少 200 個或甚至至少 500 個成員。

現在參考圖 5，晶粒堆疊 14 包括三個晶粒，每個晶粒 20 包括基座 22 及電化學堆疊，該電化學堆疊包括自基座 22 凸出之一系列交替陽極結構 24 及陰極結構 26。每一陽極結構 24 包括陽極主幹 32、微結構化陽極主動材料層 31 及陽極電流收集器 28。每一陰極結構 26 包括陰極材

料 27、陰極電流收集器 34 及陰極主幹 36。隔離器 38 定位在每一陽極結構 24 與每一陰極結構 26 之間。在一實施例中，基座 22 移除且陽極結構 24 及陰極結構 26 自平行於基座 22 之共同參考平面凸出。

為便於圖解說明，圖 5 中針對每一晶粒 20 僅描繪兩個陽極結構 24 及一個陰極結構 26，且在圖 5 中所描繪之垂直堆疊中僅出現三個晶粒；然而，實際上，每一晶粒將通常包括電化學堆疊，該電化學堆疊包括一系列交替之陽極結構及陰極結構，每一電化學堆疊之陽極結構及陰極結構之數目與垂直堆疊中之晶粒數目取決於應用。對於可攜式電子裝置（諸如行動電話及電腦）之鋰離子電池，例如，每一晶粒可含有約 20 至約 500 個陽極結構及大約相等數目之陰極結構。例如，在一實施例中，每一晶粒可含有至少 20 個、至少 50 個、至少 100 個、至少 150 個、至少 200 個或甚至至少 500 個陽極結構及大約相等數目之陰極結構。晶粒的大小亦可基本上取決於應用而變化。對於可攜式電子裝置（諸如行動電話及電腦）之鋰離子電池，例如，每一晶粒可具有 50 mm (L) x 50 mm(W) x 5 mm(H)之大小。此外，在一實施例中，在晶粒之電化學堆疊內，該等晶粒在正交於陽極結構、隔離器層及陰極結構之堆疊方向的方向上較佳係彼此堆疊；換言之，每一晶粒較佳在正交於個別晶粒之每一基座 22 之基本上平坦的表面（或共同參考平面）之方向上堆疊。在一替代實施例中，在晶粒之電化學堆疊內，該等晶粒

在平行於陽極結構、隔離器層及陰極結構之堆疊方向的方向上相對於彼此堆疊；換言之，每一晶粒較佳在位於平行於個別晶粒之每一基座 22 之基本上平坦的表面（或共同參考平面）的平面內之方向上堆疊。

基座 22 用作剛性底板且可構成廣泛材料之任一者。如先前所述，基座 22 可包括陶瓷、玻璃、聚合物或對整體結構提供足夠剛性及電絕緣之一系列其他材料之任一者。在一實施例中，基座 22 移除或否則省略（若提供一些結構或構件以防止陽極結構與陰極結構之間的電短路）且陽極結構及陰極結構自共同參考平面而非共同基座凸出。

陽極結構 24 之總體大小可部分取決於應用且部分取決於製造問題。對於可攜式電子裝置（諸如行動電話及電腦）之鋰離子電池，例如，每一陽極結構 24 將通常具有至少約 50 微米、更通常至少約 100 微米之高度 H_A （如在垂直於基座 22 之方向上所量測）。然而，一般而言，陽極結構將通常具有不超過約 10,000 微米且更通常不超過約 5,000 微米之高度。此外，相同電化學堆疊 20 之至少一對陽極主動材料層 31 之間的線性距離較佳超過相同電化學堆疊中陽極主動材料層之群之成員的最大高度 H_A 。

再次參考圖 5，每一陽極結構 24 包括陽極電流收集器層 28，該陽極電流收集器層上覆於陽極主動材料層 31 且與陽極主動材料層 31 接觸，陽極主動材料層 31 繼而上覆於陽極主幹 32 且與陽極主幹 32 接觸。因此，當載

體離子在此電化學堆疊中之陽極主動材料與陰極主動材料之間移動時，其等通過定位在隔離器與陽極主動材料層之間的陽極電流收集器層 28。在此實施例中，陽極電流收集器層 28 包括離子可滲透之導體，該導體具有對載體離子之充足離子可滲透性以促進載體離子自隔離器移動至陽極主動材料層且具有充足電傳導率以使其能夠用作電流收集器。

在定位在陽極主動材料層與隔離器之間時，陽極電流收集器層可藉由將來自陽極電流收集器之電流跨陽極主動材料層之表面分佈而促進更均勻的載體離子輸送。此繼而可促進載體離子之更均勻插入及析出且藉此減小循環期間陽極主動材料中之應力；由於陽極電流收集器層將電流分佈至面向隔離器之陽極主動材料層之表面，陽極主動材料層對載體離子之反應性將在載體離子濃度最大之處為最大。

在此實施例中，陽極電流收集器層包括陽極可滲透之導體材料，該材料既是離子傳導的又是電傳導的。換言之，陽極電流收集器層具有厚度、電傳導性及載體離子之離子傳導性，該離子傳導性在電化學堆疊中促進載體離子在緊鄰主動電極材料層（在離子可滲透之導體層之一側上）與緊鄰隔離器層（在陽極電流收集器層之另一側上）之間移動。在一相對基礎上，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層具有大於其離子傳導率的電傳導率。例如，

當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之電傳導率對（載體離子之）離子傳導率的比率將通常分別為至少 1,000:1。進一步舉例而言，在一此實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之電傳導率對（載體離子之）離子傳導率的比率分別為至少 5,000:1。進一步舉例而言，在一此實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之電傳導率對（載體離子之）離子傳導率的比率分別為至少 10,000:1。進一步舉例而言，在一此實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之電傳導率對（載體離子之）離子傳導率的比率分別為至少 50,000:1。進一步舉例而言，在一此實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之電傳導率對（載體離子之）離子傳導率的比率分別為至少 100,000:1。

在一實施例中且當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，諸如當二次電池正在充電或放電時，陽極電流收集器層具有比得上相鄰隔離器層之離子傳導率之離子傳導率。例如，在一實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層具有隔離器層之離子傳導率的至少 50%（即，分別為 0.5:1 的比率）之（載體離子之）

離子傳導率。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之（載體離子之）離子傳導率對隔離器層之（載體離子之）離子傳導率的比率係至少 1:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之（載體離子之）離子傳導率對隔離器層之（載體離子之）離子傳導率的比率係至少 1.25:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之（載體離子之）離子傳導率對隔離器層之（載體離子之）離子傳導率的比率係至少 1.5:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之（載體離子之）離子傳導率對隔離器層之（陽極電流收集器層）載體離子之）離子傳導率的比率係至少 2:1。

在一實施例中，陽極電流收集器層亦具有基本上大於陽極主動材料層之電傳導率之電傳導率。例如，在一實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之電傳導率對陽極主動材料層之電傳導率的比率係至少 100:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器

層之電傳導率對陽極主動材料層之電傳導率的比率係至少 500:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之電傳導率對陽極主動材料層之電傳導率的比率係至少 1000:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之電傳導率對陽極主動材料層之電傳導率的比率係至少 5000:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，陽極電流收集器層之電傳導率對陽極主動材料層之電傳導率的比率係至少 10,000:1。

陽極電流收集器層之厚度（即，隔離器與陽極主動材料層之間的最短距離，陽極電流收集器層夾置在隔離器與陽極主動材料層之間）在此實施例中將取決於層之成分及電化學堆疊之效能規格。一般而言，當陽極電流收集器層係離子可滲透之導體層時，其將具有至少約 300 埃之厚度。例如，在一些實施例中，其可能具有在約 300 埃至 800 埃之範圍中的厚度。然而，更通常地，其將具有大於約 0.1 微米之厚度。一般而言，離子可滲透之導體層將具有不大於約 100 微米之厚度。因此，例如，在一實施例中，陽極電流收集器層將具有在約 0.1 微米至約 10 微米之範圍中的厚度。進一步舉例而言，在一些實施例中，陽極電流收集器層將具有在約 0.1 微米至約 5 微

米之範圍中的厚度。進一步舉例而言，在一些實施例中，陽極電流收集器層將具有在 0.5 微米至約 3 微米之範圍中的厚度。一般而言，較佳的是陽極電流收集器層之厚度近似均勻。例如，在一實施例中，較佳的是陽極電流收集器層具有小於約 25% 之厚度非均勻度，其中厚度非均勻度定義為層之最大厚度減去層之最小厚度並除以平均層厚度的量。在特定實施例中，厚度變化甚至更小。例如，在一些實施例中，陽極電流收集器層具有小於約 20% 之厚度非均勻度。進一步舉例而言，在一些實施例中，陽極電流收集器層具有小於約 15% 之厚度非均勻度。在一些實施例中，離子可滲透之導體層具有小於約 10% 之厚度非均勻度。

在一較佳實施例中，陽極電流收集器層係離子可滲透之導體層，其包括電傳導組件及離子傳導組件，其等促進離子可滲透性及電傳導性。通常，電傳導組件將包括呈網格或圖案化表面之形式的連續導電材料（諸如連續金屬或金屬合金）、膜或包括連續導電材料之複合材料（諸如連續金屬或金屬合金）。此外，離子導電組件將通常包括孔（例如網格間隙、含有材料層之圖案化金屬或金屬合金之間的間隔、金屬膜中之孔）或對載體離子具有足夠擴散性之固態離子導體。在特定實施例中，離子可滲透之導體層包括沈積之多孔材料、離子輸送材料、離子反應性材料、複合材料或實體多孔材料。若為多孔，則例如離子可滲透之導體層可具有至少約 0.25 之空隙分

率。然而，一般而言，空隙分率將通常不超過約 0.95。更通常地，當離子可滲透之導體層係多孔的時，空隙分率可在約 0.25 至約 0.85 的範圍中。在一些實施例中，例如，當離子可滲透之導體層係多孔的時，空隙分率可在約 0.35 至約 0.65 的範圍中。

在圖 5 所示之實施例中，陽極電流收集器層 28 係陽極主動材料層 31 之單陽極電流收集器。換言之，在此實施例中，陽極主幹 32 不包括陽極電流收集器。然而，在特定其他實施例中，陽極主幹 32 可視需要包括陽極電流收集器。

每一陰極結構 26 可包括一系列陰極主動材料 27 之任一者，包括陰極主動材料之混合物。例如，對於鋰離子電池，陰極材料為諸如 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 Li_2MnO_4 、 V_2O_5 及氧硫化鉬。藉由一系列技術（包含，例如電泳沈積、電沈積、共沈積或漿體沈積）之任一者沈積陰極主動材料以形成陰極結構。在一例示性實施例中，前述陰極主動材料之一者或其組合以顆粒形式電泳沈積。在另一例示性實施例中，電沈積陰極主動材料諸如 V_2O_5 。在另一例示性實施例中，前述陰極主動材料之一者或其組合以顆粒形式共沈積在導電基質諸如聚苯胺中。在另一例示性實施例中，前述陰極主動材料之一者或其組合以顆粒形式經漿體沈積。無關於沈積方法，陰極主動材料層將通常具有介於 1 微米與 1 毫米之間的厚度。在特定實施例中，層厚度介於 5 微米與 200

微米之間，且在特定實施例中，層厚度介於 10 微米與 150 微米之間。

每一陰極結構 26 進一步包括陰極電流收集器 34，在圖 5 中所示之實施例中，該陰極電流收集器 34 上覆於陰極支撐件 36。陰極電流收集器 34 可包括先前針對陽極電流收集器識別之任何金屬；例如，在一實施例中，陰極電流收集器 34 包括鋁、碳、鉻、金、鎳、NiP、鈮、鉑、銻、鈦、矽與鎳、鈦之合金、或其組合（參見 A. H. Whitehead 及 M. Schreiber 之「Current collectors for positive electrodes of lithium-based batteries」，Journal of the Electrochemical Society, 152(11)A2105-A2113 (2005)）。進一步舉例而言，在一實施例中，陰極電流收集器層 34 包括金或其合金諸如矽化金。進一步舉例而言，在一實施例中，陰極電流收集器層 34 包括鎳或其合金諸如矽化鎳。

類似地，陰極支撐件 36 可包括先前針對陽極主幹識別之任何材料。當前較佳材料包括半導體材料諸如矽及鍺。然而，或者，碳基有機材料或金屬（諸如鉑、銻、鋁、金、鎳、鈷、鈦、鎢及其合金）亦可併入陰極支撐結構中。通常，陰極支撐件將具有至少約 50 微米、更通常至少約 100 微米之高度，及所使用的製造方法所允許的一系列厚度之任一者（包括最小厚度）。然而，一般而言，陰極支撐件 36 將通常具有不超過約 10,000 微米且更通常不超過約 5,000 微米之高度。此外，在此等實施

例中，陰極電流收集器 34 將具有在約 0.5 微米至 50 微米之範圍中的厚度。

在一替代實施例中，陰極電流收集器層及陰極主動材料層之位置相對於如圖 5 描繪之其等位置相反。換言之，在一些實施例中，該陰極電流收集器層定位在隔離器層與陰極主動材料層之間。在此等實施例中，緊鄰陰極主動材料層之陰極電流收集器包括具有如結合陽極電流收集器層描述之成分及構造的離子可滲透之導體；即，該陰極電流收集器層包括既是離子傳導的又是電傳導的一層離子可滲透之導體材料。在此實施例中，陰極電流收集器層具有厚度、電傳導性及載體離子之離子傳導性，該離子傳導性在電化學堆疊中促進載體離子在緊鄰陰極主動材料層（在陰極電流收集器層之一側上）與緊鄰隔離器層（在陰極電流收集器層之另一側上）之間移動。在此實施例中，在相對基礎上，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層具有大於離子傳導率的電傳導率。例如，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之電傳導率對（載體離子之）離子傳導率的比率通常將分別係至少 1,000:1。進一步舉例而言，在一此實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之傳導率對（載體離子之）離子傳導率的比率分別係至少 5,000:1。進一步舉例而言，在一此實施例中，當

存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之電傳導率對（載體離子之）離子傳導率的比率分別係至少 10,000:1。進一步舉例而言，在一此實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之電傳導率對（載體離子之）離子傳導率的比率分別係至少 50,000:1。進一步舉例而言，在一此實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之電傳導率對（載體離子之）離子傳導率的比率分別係至少 100,000:1。

在此實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，諸如當二次電池正在充電或放電時，陰極電流收集器層具有比得上相鄰隔離器層之離子傳導率的離子傳導率。例如，在一實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層具有係該隔離器層之離子傳導率之至少 50%（即，分別係 0.5:1 之比率）的（載體離子之）離子傳導率。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之（載體離子之）離子傳導率對該隔離器層之（載體離子之）離子傳導率的比率係至少 1:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之（載體離子之）離子

傳導率對該隔離器層之（載體離子之）離子傳導率的比率係至少 1.25:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之（載體離子之）離子傳導率對該隔離器層之（載體離子之）離子傳導率的比率係至少 1.5:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之（載體離子之）離子傳導率對該隔離器層之（（陰極電流收集器層）載體離子之）離子傳導率的比率係至少 2:1。

在其中陰極電流收集器層在陰極主動材料層與隔離器之間之此實施例中，陰極電流收集器包括電傳導率基本上大於該陰極電流收集器層之電傳導率的離子可滲透之導體層。例如，在一實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之電傳導率對該陰極主動材料層之電傳導率的比率係至少 100:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之電傳導率對該陰極主動材料層之電傳導率的比率係至少 500:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之電傳導率對該陰極主動材料層之電傳導率的比率係至少 1,000:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在

施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之電傳導率對該陰極主動材料層之電傳導率的比率係至少 5,000:1。進一步舉例而言，在一些實施例中，當存在施加電流來儲存裝置中的能量或施加負載來對裝置放電時，該陰極電流收集器層之電傳導率對該陰極主動材料層之電傳導率的比率係至少 10,000:1。

在此實施例中，陰極電流收集器層之厚度（即，隔離器與陰極主動材料層之間的最短距離，該陰極電流收集器層夾置在隔離器與陰極主動材料層之間）將取決於該層之成分及電化學堆疊之效能規格。一般而言，當陰極電流收集器層係離子可滲透之導體層時，其將具有至少約 300 埃之厚度。例如，在一些實施例中，其可具有在約 300 埃至 800 埃之範圍中的厚度。然而，更通常地，其將具有大於約 0.1 微米之厚度。在此實施例中，陰極電流導體通常將具有不大於約 100 微米之厚度。因此，例如，在一實施例中，該陰極電流收集器層將具有在約 0.1 微米至約 10 微米之範圍中的厚度。進一步舉例而言，在一些實施例中，該陰極電流收集器層將具有在約 0.1 微米至約 5 微米之範圍中的厚度。進一步舉例而言，在一些實施例中，該陰極電流收集器層將具有在約 1 微米至約 3 微米之範圍中的厚度。一般而言，較佳的是該陰極電流收集器層之厚度近似均勻。例如，在一實施例中，較佳的是該離子可滲透之導體層具有小於約 25% 之厚度非均

勻度（陰極電流導體），其中厚度非均勻度係定義為層之最大厚度減去層之最小厚度並除以平均層厚度的量。在特定實施例中，厚度變動甚至更小。例如，在一些實施例中，該陰極電流收集器層具有小於約 20% 之厚度非均勻度。進一步舉例而言，在一些實施例中，該陰極電流收集器層具有小於約 15% 之厚度非均勻度。在一些實施例中，該陰極電流收集器層具有小於約 10% 之厚度非均勻度。

在一較佳實施例中，陰極電流收集器層係離子可滲透之導體層，其包括促進如結合陽極電流收集器描述之離子可滲透性及電傳導性的電傳導組件及離子傳導組件。通常，該電傳導組件將包括呈網格或圖案化表面之形式的連續電傳導材料（諸如連續金屬或金屬合金）、膜、或包括連續電傳導材料之複合材料（諸如連續金屬或金屬合金）。此外，該離子傳導組件將通常包括孔（例如網格間隙、含有材料層之圖案化金屬或金屬合金之間的間隔、金屬膜中之孔）或對載體離子具有足夠擴散性之固體離子導體。在特定實施例中，離子可滲透之導體層包括沈積之多孔材料、離子輸送材料、離子反應性材料、複合材料或實體多孔材料。若為多孔，則例如該離子可滲透之導體層可具有至少約 0.25 之空隙分率。然而，一般而言，空隙分率將通常不超過約 0.95。更通常地，當離子可滲透之導體層係多孔的時，空隙分率可在約 0.25 至約 0.85 的範圍中。在一些實施例中，例如，當該離子

可滲透之導體層係多孔的時，空隙分率可在約 0.35 至約 0.65 的範圍中。

在一實施例中，由電極電流收集器層（即，陽極電流收集器層或陰極電流收集器層）所包括的離子可滲透之導體層包括定位在隔離器層與電極主動材料層之間的網格。該網格具有由導電材料之網股界定的間隙。例如，當電極主動材料層係陽極主動材料層時，該網格可包括碳、鈷、鉻、銅、鎳、鈦、或其一或多者之合金的股。進一步舉例而言，當電極主動材料層係陰極主動材料層時，該網格可包括鋁、碳、鉻、金、NiP、鈮、銨、鈦、或其一或多者之合金的股。一般而言，該網格將具有至少約 2 微米之厚度（即，該等網股具有至少約 2 微米之直徑）。在一例示性實施例中，該網格具有至少約 4 微米之厚度。在另一例示性實施例中，該網格具有至少約 6 微米之厚度。在另一例示性實施例中，該網格具有至少約 8 微米之厚度。在前述實施例之各者中，該網格之開口區域分率（即，構成網股之間的間隙之網格之分率）較佳係至少 0.5。例如，在前述實施例之各者中，該網格之開口區域分率可係至少 0.6。進一步舉例而言，在前述實施例之各者中，該網格之開口區域分率可係至少 0.75。進一步舉例而言，在前述實施例之各者中，該網格之開口區域分率可係至少 0.8。然而，一般而言，分別在前述實施例之各者中，網股之間的平均距離對電極主動材料層之厚度的比率不大於 100:1。例如，分別在前述

實施例之各者中，網股之間的平均距離對電極主動材料層之厚度的比率不大於 50:1。進一步舉例而言，分別在前述實施例之各者中，網股之間的平均距離對電極主動材料層之厚度的比率不大於 25:1。有利地，該網格之一端或兩端可焊接或否則連接至金屬突片或其他連接器以使經收集電流能載送至電池外部之環境。

在一實施例中，由電極電流收集器層（即，陽極電流收集器層或陰極電流收集器層）所包括的離子可滲透之導體層包括如前述的金屬或其合金之網格，且該網格之股之間的間隙係敞開的，填充有電解質可滲透之多孔材料，或其等含有載體離子可透過其擴散之非多孔材料。當填充有多孔材料時，該多孔材料將通常具有至少約 0.5 之空隙分率，且在一些實施例中，該空隙分率將係至少 0.6、0.7 或甚至至少約 0.8。例示性多孔材料包含顆粒狀陶瓷（諸如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiC 或 Si_3N_4 ）之聚結物及顆粒狀聚合物（諸如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物）之聚結物。可放置在該網格之間隙中的例示性非多孔材料包含固體離子導體，諸如 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ （NASICON）、 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ （LISICON）及鋰磷氧氮（LiPON）。

在一實施例中，由電極電流收集器層（即，陽極電流收集器層或陰極電流收集器層）所包括的離子可滲透之導體層包括沈積或否則形成在緊鄰隔離器層或緊鄰電極主動材料層（即，緊鄰陽極主動材料層或緊鄰陰極主動

材料層)之表面上的導電線。在此實施例中,該等導電線可包括前文結合網格組件識別之任何金屬(或其合金)。例如,當該離子可滲透之導體層定位在隔離器層與陽極主動材料層之間時,該等導電線可包括碳、鈷、鉻、銅、鎳、鈦、或其一或多者之合金。當該離子可滲透之導體層定位在隔離器層與陰極主動材料層之間時,該等導電線可包括鋁、碳、鉻、金、NiP、鈮、銻、鈦、或其一或多者之合金。一般而言,該等導電線將具有至少約2微米之厚度。在一例示性實施例中,該等導電線具有至少約4微米之厚度。在另一例示性實施例中,該等導電線具有至少約6微米之厚度。在另一例示性實施例中,該等導電線具有至少約8微米之厚度。分別在前述實施例之各者中,該等導電線之間的平均距離對該電極主動材料層之厚度的比率不大於100:1。例如,分別在前述實施例之各者中,該等導電線之間的平均距離對該電極主動材料層之厚度的比率不大於50:1。進一步舉例而言,分別在前述實施例之各者中,該等導電線之間的平均距離對該電極主動材料層之厚度的比率不大於25:1。有利地,該等導電線之一或多端可焊接或否則連接至金屬突片或其他連接器以使經收集電流能載送至電池外部之環境。

在一實施例中,由電極電流收集器層(即,陽極電流收集器層或陰極電流收集器層)所包括的離子可滲透之導體層包括如前述的金屬或其合金之導電線,經塗佈材

料之表面上的間隔可係敞開的，其等可填充有電解質可滲透之多孔材料，或其等含有載體離子可透過其擴散之非多孔材料。當填充有多孔材料時，該多孔材料將通常具有至少約 0.5 之空隙分率，且在一些實施例中，該空隙分率將係至少 0.6、0.7 或甚至至少約 0.8。例示性多孔材料包含顆粒狀陶瓷（諸如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiC 或 Si_3N_4 ）之聚結物及顆粒狀聚合物（諸如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物）之聚結物。可放置在該等導電線之間的例示性非多孔材料包含固體離子導體，諸如 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ （NASICON）、 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ （LISICON）及鋰磷氧氮（LiPON）。

在一實施例中，由電極電流收集器層（即，陽極電流收集器層或陰極電流收集器層）所包括的離子可滲透之導體層包括多孔層或膜，諸如多孔金屬層。例如，當電極主動材料層係陽極主動材料層時，該多孔層可包括碳、鈷、鉻、銅、鎳、鈦、或其一或多者之合金的多孔層。進一步舉例而言，當電極主動材料層係陰極主動材料層時，該多孔層可包括鋁、碳、鉻、金、NiP、鈮、銻、鈦、或其一或多者之合金的多孔層。用於形成此等多孔層之例示性沈積技術包含無電沈積、電沈積、真空沈積技術（諸如濺鍍、置換電鍍）、氣相沈積技術（諸如化學氣相沈積及物理氣相沈積）、共沈積（隨後進行選擇性蝕刻）、及用接合劑之金屬顆粒之漿體塗佈。一般而言，較佳的是此等多孔層之空隙分率係至少 0.25。例如，

在一實施例中，多孔金屬層之空隙分率將係至少 0.4、至少 0.5、至少 0.6、至少 0.7 且最多約 0.75。為了提供所要電傳導率，該層將通常具有至少約 1 微米之厚度。在一些實施例中，該層將具有至少 2 微米之厚度。在一些實施例中，該層將具有至少 5 微米之厚度。然而，一般而言，該層將通常具有不超過 20 微米且更通常地不超過約 10 微米之厚度。視需要，此等金屬層或膜可含有接合劑，諸如聚偏二氟乙烯（PVDF）或者其他聚合或陶瓷材料。

在又另一替代實施例中，由電極電流收集器層（即，陽極電流收集器層或陰極電流收集器層）所包括的離子可滲透之導體層包括金屬填充之離子傳導聚合物複合膜。例如，該離子可滲透之導體層可包括離子傳導膜，諸如含有導電元件（諸如鋁、碳、鉻、金、鈦、銻、鈮、鉍、鉻、NiP 或鈦、或其合金）之聚環氧乙烷或凝膠聚合物電解質。然而，通常，固體離子導體具有相對低的離子傳導率，且因此該等層需要相對薄以提供所要離子傳導率。例如，此等層可具有在約 0.5 微米至約 10 微米之範圍中的厚度。

在又另一替代實施例中，由電極電流收集器層（即，陽極電流收集器層或陰極電流收集器層）所包括的離子可滲透之導體層包括金屬或金屬合金之多孔層，較佳其一者不會形成具有鋰之金屬間化合物。在此實施例中，例如，該離子可滲透之導體層可包括選自由銅、鎳及鉻

或其合金組成之群組的至少一金屬。例如，在一此實施例中，該電極電流收集器層包括多孔銅、多孔鎳、銅或鎳之多孔合金、或其組合。進一步舉例而言，在一此實施例中，該電極電流收集器層包括多孔銅或其合金，諸如多孔矽化銅。進一步舉例而言，在一此實施例中，該電極電流收集器層包括多孔鎳或其多孔合金，諸如多孔矽化鎳。在此段落中所陳述之前述實施例之各者中，該電極電流收集器層之厚度（即，緊鄰電極主動材料層與緊鄰隔離器層之間的最短距離）將通常係至少約 0.1 微米，且通常在約 0.1 微米至 10 微米之範圍中。在此段落中所陳述之前述實施例之各者中，該電極電流收集器層可係多孔的，空隙分率在約 0.25 至約 0.85 之範圍中且在特定實施例中在約 0.35 至約 0.45 之範圍中。

在一較佳實施例中，藉由包括置換電鍍步驟之程序而形成陽極電流收集器層。在此實施例中，陽極主動材料層較佳包括矽且該層與包括金屬離子及用於溶解該矽之部分之溶解組分的溶液接觸。矽被溶解，溶液中之金屬減小了藉由溶解該矽提供之電子，且該金屬沈積在該陽極主動材料層上，且進行退火以形成金屬-矽合金層。「溶解組分」指代促進半導體材料溶解之組成物。溶解組分包含氟化物、氯化物、過氧化物、氫氧化物、高錳酸鹽等。較佳溶解組分係氟化物及氫氧化物。最佳溶解組分係氟化物。該金屬可係任何前述金屬，較佳係鎳及銅。有利地，所得層將係多孔的，具有約 0.15 至約 0.85 之空

隙分率。此外，所得離子可滲透之導體層之厚度可經控制介於 100 奈米與 3 微米之間；若需要，則可形成更厚層。

再次參考圖 5，隔離器層 38 定位在每一陽極結構 24 與每一陰極結構 26 之間。隔離器層 38 可包括習知上用作二次電池隔離器之任何材料，包含例如微孔聚乙烯、聚丙烯、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等等 (P. Arora 及 J. Zhang, 「Battery Separators」 Chemical Reviews 2004,104, 4419-4462)。此等材料可例如藉由顆粒狀隔離器材料之電泳沈積、顆粒狀隔離器材料之漿體沈積 (包含旋塗或噴塗) 或離子傳導顆粒狀隔離器材料之濺鍍塗佈而沈積。隔離器層 38 可具有例如約 5 微米至 100 微米之厚度 (隔離相鄰陽極結構與相鄰陰極結構之距離) 及約 0.25 至約 0.75 之空隙分率。

在操作中，隔離器可滲透非水溶電解質 (含有習知上用於非水溶電解質二次電池之任何非水溶電解質)。通常，非水溶電解質包括溶於有機溶劑中之鋰鹽。例示性鋰鹽包含無機鋰鹽 (諸如 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 及 LiBr)；及有機鋰鹽 (諸如 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{CF}_5$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 及 $\text{LiNSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$)。用於溶解該鋰鹽之例示性有機溶劑包含環酯、鏈酯、環醚及鏈醚。該等環酯之特定實例包含碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁內酯、碳酸亞乙烯酯、2-甲基- γ -丁內酯、乙醯基- γ -丁內酯

及 γ -戊內酯。該等鏈酯之特定實例包含碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丁酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸丁丙酯、丙酸烷基酯、丙二酸二烷基酯及乙酸烷基酯。該等環醚之特定實例包含四氫呋喃、烷基四氫呋喃、二烷基四氫呋喃、烷氧基四氫呋喃、二烷氧基四氫呋喃、1,3-二氧戊環、烷基-1,3-二氧戊環及 1,4-二氧戊環。該等鏈醚之特定實例包含 1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙醚、乙二醇二烷基醚、二乙二醇二烷基醚、三乙二醇二烷基醚及四乙二醇二烷基醚。

現參考圖 6，陽極結構 24 具有在基座 22 近端之底面 B、在基座 22 遠端之頂面 T 及自頂面 T 延伸至底面 B 之側面 S_1 、 S_2 。側面 S_1 以角度 α 與基座 22 之表面相交且側面 S_2 係以相對於基座 22 之表面成角度 δ 與基座 22 之表面相交。在一較佳實施例中， α 及 δ 近似相等且介於約 80° 與 100° 之間。例如，在一實施例中， α 及 δ 近似相等且係 $90^\circ \pm 5^\circ$ 。在一尤佳實施例中， α 及 δ 基本上相同且近似 90° 。無關於相交角，通常較佳的是側面 S_1 及 S_2 之各者之表面區域的大部分基本上垂直於參考平面（在此實施例中係基座 22 之表面）；換言之，通常較佳的是側面 S_1 及 S_2 之各者之表面區域的大部分位於以介於約 80° 與 100° 之間且更佳以 $90^\circ \pm 5^\circ$ 之角度與參考平面（基座 22 之表面，如所示）相交之一個平面（或多個平面）中。通常，亦較佳的是頂面 T 基本上垂直於側面 S_1

及 S_2 且基本上平行於基座 22 之表面。例如，在一本發明之較佳實施例中，基座 22 具有基本上平坦之表面且陽極結構 24 具有基本上平行於基座 22 之平坦平面的頂面 T 且側面 S_1 及 S_2 基本上垂直於基座 22 之平坦表面。

現參考圖 7，多孔層 31 包括具有孔 60 及孔軸 62 之陽極主動材料。在較佳實施例中，該陽極主動材料包括多孔矽或矽合金（諸如矽化鎳）。雖然孔 60 之大小、形狀及對稱性可不同，但是孔軸 62 將 (i) 主要垂直於在側面 S_1 近端之多孔層 31 之區中的側面 S_1 ，(ii) 主要垂直於在側面 S_2 近端之多孔層 31 之區中的側面 S_2 ，及 (iii) 主要垂直於在頂面 T 近端之多孔層 31 之區中的頂面 T（參見圖 6）。因此，當側面 S_1 及 S_2 基本上垂直於基座 22 之表面時，孔軸 62 將 (i) 主要平行於在側面 S_1 及 S_2 近端之多孔層 31 之區中的基座 22 之表面，及 (iii) 主要垂直於在頂面 T 近端之多孔層 31 之區中的基座 22 之表面（見圖 6）。因此，在一實施例中，在頂面 T 近端之多孔層 31 之區中的孔尺寸、壁尺寸、孔深度及孔形態可與在表面 S_1 及 S_2 近端之多孔層 31 之區中的壁尺寸、孔深度及孔形態不同。

圖 8 至圖 9 描繪用於製造本發明之陽極主幹及陰極支撐件之程序的一實施例之圖示。現參考圖 8，矽晶圓 50 藉由習知構件附接至基座 22。該基座可具有與基板相同之尺寸或其尺寸可大於或小於該基板。例如，晶圓 50 及基座 22 可陽極接合在一起，使用黏合劑而黏合，或聚合

物層可原位形成。如前述，基座 50 可包括在後續處理步驟中提供足夠剛性之一層玻璃、陶瓷、聚合物或其他材料。或者，絕緣體上矽晶圓可用作原材料。

現參考圖 9，光阻劑係圖案化至晶圓 50 上以提供所要主幹結構且經化學蝕刻以提供陽極主幹及陰極支撐件。所得陽極主幹 32 具有長度 L_{AB} 、高度 H_{AB} 及寬度 W_{AB} ，其中在垂直於基座 22 之表面的方向上量測高度 H_{AB} 且在平行於基座 22 之表面的方向上量測長度 L_{AB} 及寬度 W_{AB} ；通常， W_{AB} 將係至少 5 微米， H_{AB} 將係至少 50 微米且 L_{AB} 將係至少 1,000 微米。所得陰極支撐件 36 具有長度 L_{CB} 、高度 H_{CB} 及寬度 W_{CB} ，其中在垂直於基座 22 之表面及長度 L_{CB} 及寬度 W_{CB} 的方向量測高度 H_{CB} 。

在所示實施例中形成陽極主幹及陰極支撐件後，陰極支撐件被遮蔽且陽極主幹 32 經處理以在如前述之陽極主幹 32 上形成空隙體積分率係至少 0.1 之一層微結構化矽。接著，陰極可未被遮蔽且陽極電流收集器形成在陽極主動材料層上且陰極電流收集器形成在陰極支撐件上。在陰極材料選擇性地沈積在該陰極電流收集器上後，隔離器可沈積在該陰極材料與該陽極電流收集器之間，各自電流收集器連接至電池突片，且整個總成插入習知電池袋中，填充有含有鋰鹽及有機碳酸鹽（碳酸丙烯酯+碳酸乙二酯）之混合物的習知鋰電池電解質，且使用真空密封劑密封同時延伸出該袋之導線以建立電連接。在一替代實施例中，兩個或兩個以上晶粒（各含有

如描述般組裝之一個或多個陽極及一個或多個陰極)堆疊放置且在整個總成插入習知電池袋中前電連接至電池突片等以形成電池。

現參考圖 10, 本發明之三維電池 10 之一實施例包括電池圍封體 12、晶粒堆疊 14 及用於將晶粒堆疊 14 電連接至外部能量供應器或消耗裝置(未展示)之突片 16、18。對於可攜式電子裝置(諸如行動電話及電腦)之鋰離子電池, 例如電池圍封體 12 可係袋或其他習知電池圍封體。晶粒堆疊 14 包括若干晶粒, 各晶粒包括具有一系列指叉型陽極及陰極之電池單元, 該等陽極電連接至突片 16 且該等陰極電連接至突片 18。垂直堆疊中晶粒之數目並非關鍵且可在例如自 1 至 50 之範圍中, 典型的是在堆疊中有 2 至 20 個晶粒。

現參考圖 11, 在一實施例中, 電化學堆疊 610 包括參考平面 601 及自參考平面 601 大體垂直突出之主幹 603。電化學堆疊 610 之陰極元件包括陰極電流收集器層 620 及陰極主動材料層 618。電化學堆疊 610 之陽極元件包括陽極主動材料層 612 及亦用作陽極電流收集器層的離子可滲透之導體層 614。較佳地, 離子可滲透之導體層 614 可主幹 603 之頂部(即, 在參考平面 601 遠端之主幹表面)處具有大於主幹 603 之側面(該頂部與該參考平面 601 之間的表面)上的離子可滲透之層之厚度的厚度; 例如, 在一實施例中, 該主幹頂部處的離子可滲透之導體之厚度係該等側面上的離子可滲透之導體之厚度的 110%

至 2,000%。進一步舉例而言，在一實施例中，該主幹頂部處之厚度係該等側面上的離子可滲透之導體之厚度的 200%至 1,000%。該主幹頂部處的離子可滲透之導體對載體離子（例如，鋰離子）之滲透性小於該等側面上的離子可滲透之導體，且甚至可能載體離子不可滲透。隔離器層 616 係在離子可滲透之導體層 614 與陰極主動材料層 618 之間。陰極電流收集器層 620 電連接至陰極接觸件（未展示）且離子可滲透之導體層 614 電連接至陽極接觸件（未展示）。為了便於圖解說明，圖 11 僅描繪一陽極主幹及兩個陰極主幹；然而，實際上，電化學堆疊將通常包括一系列交替之陽極主幹及陰極主幹，每個堆疊之陽極主幹及陰極主幹的數目取決於應用。

現參考圖 12，在一實施例中，電化學堆疊 610 包括參考平面 601 及自參考平面 601 大體垂直突出之主幹 603。電化學堆疊 610 之陰極元件包括陰極電流收集器層 620 及陰極主動材料層 618。電化學堆疊 610 之陽極元件包括陽極主動材料層 612 及亦用作陽極電流收集器層的離子可滲透之導體層 614。隔離器層 616 在離子可滲透之導體層 614 與陰極主動材料層 618 之間。在此實施例中，陽極主動材料層 612 在主幹 603 之頂面及側面上且陰極主動材料 618 在主幹 603 之頂面及側面近端。因此，在對包括電化學堆疊 610 之能量儲存裝置進行充電及放電期間，載體離子同時在相對於參考平面 601 之兩個方向上移動；載體離子在大體平行於參考平面 601 之方向上移

動（以在主幹 603 之側面上進入或離開陽極主動材料 612）且在大體正交於參考平面 601 之方向上移動（以在主幹 603 之頂面處進入或離開陽極主動材料 612）。陰極電流收集器層 620 電連接至陰極接觸件（未展示）且離子可滲透之導體層 614 電連接至陽極接觸件（未展示）。為了便於圖解說明，圖 12 僅描繪一陽極主幹及兩個陰極主幹；然而，實際上，電化學堆疊將通常包括一系列交替之陽極主幹及陰極主幹，每個堆疊之陽極主幹及陰極主幹的數目取決於應用。

現參考圖 13，在一實施例中，電化學堆疊 710 包括指叉型陽極主動材料層 712 及陰極材料層 718。電化學堆疊 710 之陰極元件進一步包括陰極電流收集器層 720 且該電化學堆疊之陽極元件包括用作陽極電流收集器的離子可滲透之導體層 714。隔離器 716 在離子可滲透之導體層 714 與陰極主動材料層 718 之間。支撐件層 705、707 提供用於指叉型陽極主動材料層 712 之機械支撐件。雖然圖 12 未展示，但是在一實施例中，陽極主動材料層 712 及陰極主動材料層 718 可由如圖 2 且結合圖 2 圖解說明之主幹支撐。

提供下述非限制性實例以進一步闡釋本發明。

實例

實例 1

層厚度係 100 μm /1 μm /675 μm （裝置層/絕緣層/背塗層）之絕緣體上矽（SOI）晶圓用作樣本。2000 Å 二氧化

矽之硬遮罩層濺鍍沈積在裝置矽層之頂部上。接著，用 5 μm 光阻劑旋塗且用遮罩圖案化此晶圓以獲得蜂窩狀壁厚度係 100 μm 且間隙厚度係 200 μm 之蜂窩狀結構。光阻劑接著用作光罩以藉由離子銑削移除二氧化矽。

二氧化矽及光阻劑之組合用作在氟化物電漿中使用深反應性離子蝕刻 (DRIE) 進行矽移除之遮罩。執行該 DRIE 直至在蜂窩狀間隙中構成裝置層之矽完全移除，在氧化層上停止。所用之過度蝕刻時間係總 DRIE 時間之 10% 以移除溝渠底部中之矽島。藉由在丙酮中剝離而移除任何頂部光阻劑。

藉由將樣本浸漬在稀釋的 (5:1) 緩衝氧化物蝕刻 (BOE)：水溶液中達 1 分鐘而移除頂部遮蔽氧化層。溶解時間經調整使得溝渠底部中之絕緣氧化層未完全蝕除。

接著，矽樣本插入蒸發室中，且 100 Å Au 沈積在樣本表面上。此程序導致在蜂窩狀結構之頂部上、在其側壁上以及在底部氧化層上形成 Au。此時，矽背塗層受黏膠帶遮罩保護。隨後，此樣本在 30 °C 下浸入體積比為 1:1 之氫氟酸 (49%) 及過氧化氫 (30%) 之溶液中以形成多孔矽層。藉由改變蝕刻時間而調整多孔矽深度。多孔矽之近似形成速率係 750 至 1,000 奈米/分鐘。當達到 30 μm 之目標孔深度時，部件被移除且變乾。所得多孔矽層具有近似 0.3 之空隙體積分率。

接著，樣本變乾，被橫切且被拍照。如圖 14 所示，變

乾及經橫切樣本之孔主要定向在平行於基座氧化層之方向上。

實例 2

層厚度係 100 μm /1 μm /675 μm (裝置層/絕緣層/背塗層) 之絕緣體上矽 (SOI) 晶圓用作樣本。1000 Å Pd 濺鍍沈積在裝置層的頂部上，接著沈積 2000 Å 二氧化矽之硬遮罩層。接著，用 5 μm 光阻劑旋塗且用遮罩圖案化此晶圓以獲得如圖 3 所示之兩個指叉型蜂窩彼此隔離之蜂窩狀結構。該兩個指叉型蜂窩亦在每一側上具有可隔離且用作用於處理及最終電池之接觸墊的搭接墊。該光阻劑接著用作光罩以藉由離子銑削移除二氧化矽及鈦。

二氧化矽、光阻劑及 Pd 之組合用作在氟化物電漿中使用深反應性離子蝕刻 (DRIE) 進行矽移除之遮罩。執行該 DRIE 直至在遮罩間隙中構成裝置層之矽完全移除，在氧化層上停止。所用之過度蝕刻時間係總 DRIE 時間之 10% 以移除溝渠底部中之矽島。藉由在丙酮中剝離而移除任何頂部光阻劑。此時，兩個蜂窩已藉由該 DRIE 而電隔離。

藉由將樣本浸漬在稀釋的 (5:1) 緩衝氧化物蝕刻 (BOE) 溶液中達 1 分鐘而移除頂部遮蔽氧化層。溶解時間經調整使得溝渠底部中之絕緣氧化層未完全蝕除。

隔離對之蜂窩狀結構之一者透過鈦導體而電連接且浸入電泳光阻劑浴槽中。使用可商購電泳光阻劑 (Shipley EAGLE)，且蜂窩在 50 V 下電泳沈積達 120 秒以形成光阻

劑塗層。晶粒在 120 C 下背塗達 30 分鐘以使該光阻劑硬化。在後續金屬沈積步驟期間此光阻劑用作保護層。

接著，矽樣本插入蒸發室中，且 100 Å Au 沈積在樣本表面上。此 Au 沈積程序導致在蜂窩之頂部上、在其側壁上以及在底部氧化層上形成 Au。然而，光阻劑存在於該等蜂窩之一者上造成該 Au 與該兩個蜂窩狀結構之僅一者上的矽接觸。此時，矽背塗層受黏膠帶遮罩保護。隨後，此樣本在 30 C 下浸入體積比為 1:1 之氫氟酸（49%）及過氧化氫（30%）之溶液中以形成多孔矽層。藉由改變蝕刻時間而調整多孔矽深度。多孔矽之近似形成速率係 750 至 1,000 奈米/分鐘。當達到 30 μm 之目標孔深度時，部件被移除且變乾。所得多孔矽層具有近似 0.3 之空隙體積分率。

多孔矽僅形成在不具有圖案化至其上之電泳光阻劑的蜂窩組上。接著，多孔矽組可用作鋰離子電池中之陽極。隨後，電泳光阻劑在丙酮中剝離達 15 分鐘。

實例 3

層厚度係 100 μm/1 μm/675 μm（裝置層/絕緣層/背塗層）之絕緣體上矽（SOI）晶圓用作樣本。1000 Å Pd 係濺鍍沈積在裝置層的頂部上，接著沈積 2000 Å 二氧化矽之硬遮罩層。接著，用 5 μm 光阻劑旋塗且用遮罩圖案化此晶圓以獲得如圖 3 所示之兩個指叉型蜂窩彼此隔離之蜂窩狀結構。該兩個指叉型蜂窩亦在每一側上具有可隔離且用作用於處理及最終電池之接觸墊的搭接墊。該光阻

劑接著用作光罩以藉由離子銑削移除二氧化矽及鈹。

二氧化矽、光阻劑及 Pd 之組合用作在氟化物電漿中使用深反應性離子蝕刻 (DRIE) 進行矽移除之遮罩。執行該 DRIE 直至在遮罩間隙中構成裝置層之矽完全移除，在氧化層上停止。所用之過度蝕刻時間係總 DRIE 時間之 10% 以移除溝渠底部中之矽島。藉由在丙酮中剝離而移除任何頂部光阻劑。此時，兩個蜂窩已藉由該 DRIE 而電隔離。

藉由將樣本浸漬在稀釋的 (5:1) 緩衝氧化物蝕刻 (BOE) 溶液中達 1 分鐘而移除頂部遮蔽氧化層。溶解時間經調整使得溝渠底部中之絕緣氧化層未完全蝕除。

隔離對之蜂窩狀結構之一者透過鈹導體而電連接且浸入電泳光阻劑浴槽中。使用可商購電泳光阻劑 (Shipley EAGLE)，且蜂窩在 50 V 下電泳沈積達 120 秒以形成光阻劑塗層。晶粒在 120 °C 下背塗達 30 分鐘以使該光阻劑硬化。

接著，矽樣本插入蒸發室中，且 20 Å Au 沈積在樣本表面上。此 Au 沈積程序導致在蜂窩上、在其側壁上以及在底部氧化層上形成 Au。然而，光阻劑存在於該等蜂窩之一者上造成該 Au 與該兩個蜂窩狀結構之僅一者上的矽接觸。此時，矽背塗層受黏膠帶遮罩保護。隨後，該樣本浸入丙酮中達 15 分鐘以移除電泳光阻劑與在該電泳光阻劑頂部上蒸發之 Au。此隔離 Au 奈米簇與該兩個經隔離蜂窩之一者。

接著，矽奈米導線藉由 CVD 方法而生長在該等蜂窩狀結構之一者之頂部上。該樣本插入 CVD 室中並加熱至 550 C。矽烷氣體引入該室中且反應器壓力保持在 10 托。該等矽奈米導線生長在具有 Au 沈積在其上之表面上。沈積速率係 4 微米/小時；且完成時該沈積之目標奈米導線厚度係 20 μm 。因為 Au 僅與矽波組之一者接觸，所以該等奈米導線開始在平行於底部氧化層之方向上自此波組向外生長。所得矽奈米導線層具有近似 0.5 之空隙體積分率。

實例 4

層厚度係 100 μm /1 μm /675 μm (裝置層/絕緣層/背塗層) 之絕緣體上矽 (SOI) 晶圓用作樣本。1000 Å Pd 濺鍍沈積在裝置層的頂部上，接著沈積 2000 Å 二氧化矽之硬遮罩層。接著，用 5 μm 光阻劑旋塗且用遮罩圖案化此晶圓以獲得如圖 3 所示之兩個指叉型蜂窩彼此隔離之蜂窩狀結構。該兩個指叉型蜂窩亦在每一側上具有將可隔離且用作用於處理及最終電池之接觸墊的搭接墊。該光阻劑接著用作光罩以藉由離子銑削移除二氧化矽及鈦。

二氧化矽、光阻劑及 Pd 之組合用作在氟化物電漿中使用深反應性離子蝕刻 (DRIE) 進行矽移除之遮罩。執行該 DRIE 直至在遮罩間隙中構成裝置層之矽完全移除，在氧化層上停止。所用之過度蝕刻時間係總 DRIE 時間之 10% 以移除溝渠底部中之矽島。藉由在丙酮中剝離而移除任何頂部光阻劑。此時，兩個蜂窩已藉由該 DRIE 而電隔

離。

第二光阻劑塗敷在大部分晶圓上，且以第二遮罩暴露以暴露蜂窩狀圖案之各者上的小面積開孔。隨後，此用於藉由離子銑削移除二氧化矽且暴露 Pd 層。

待用作陽極之蜂窩狀結構浸入 DMSO 中含有 HF/H₂O (2M/2.5M) 之溶液中且相對於 Pt 反電極而施加陽極電位。待陽極氧化以形成多孔矽之矽蜂窩透過 Pd 而連接在敞開介層孔中。電流密度保持在 3 mA/cm²，且陽極氧化程序實行達 60 分鐘以產生 ~20 μm 之孔深度。所得多孔矽層具有近似 0.4 之空隙體積分率。此程序將多孔矽形成限於兩個蜂窩狀結構之僅一者。

實例 5

層厚度係 100 μm/1 μm/675 μm (裝置層/絕緣層/背塗層) 之絕緣體上矽 (SOI) 晶圓用作樣本。1000 Å Pd 濺鍍沈積在裝置層的頂部上，接著沈積 2000 Å 二氧化矽之硬遮罩層。接著，用 5 μm 光阻劑旋塗且用遮罩圖案化此晶圓以獲得兩個指叉型蜂窩彼此隔離之蜂窩狀結構。該兩個指叉型蜂窩亦在每一側上具有可隔離且用作用於處理及最終電池之接觸墊的搭接墊。該光阻劑接著用作光罩以藉由離子銑削移除二氧化矽及鈹。

二氧化矽、光阻劑及 Pd 之組合用作在氟化物電漿中使用深反應性離子蝕刻 (DRIE) 進行矽移除之遮罩。執行該 DRIE 直至在遮罩間隙中構成裝置層之矽完全移除，從而停留在氧化層上為止。所用之過度蝕刻時間係總 DRIE

時間之 10%以移除溝渠底部中之矽島。藉由在丙酮中剝離而移除任何頂部光阻劑。此時，兩個蜂窩已藉由該 DRIE 而電隔離。

此時，樣本經熱氧化以在所有經暴露矽表面之頂部上形成 $0.25\ \mu\text{m}$ 之 SiO_2 層。此 SiO_2 經沈積用作用於電化學蝕刻矽之遮罩。隨後， $50\ \text{\AA}$ 之 Au 層使用濺鍍沈積技術而沈積在氧化層之頂部上。此 Au 層之厚度經最佳化以獲得呈島且非全膜之形式的 Au。呈島形式之此 Au 接著用作用於蝕刻其下之熱氧化層的遮蔽層。

第二光阻劑塗敷在大部分晶圓上，且以第二遮罩暴露以暴露蜂窩狀圖案之各者上的搭接墊區域。隨後，此用於藉由濕化學蝕刻移除 Au 及 SiO_2 層。使用商用 KI/I₂ 溶液移除 Au，且使用緩衝氧化物蝕刻溶液移除 SiO_2 層以暴露 Pd 頂層以進行後續電接觸。

接著，樣本浸入丙酮中以使光阻劑剝落，且隨後浸入 1:25 BOE：水溶液中。BOE 溶液腐蝕在蜂窩之側壁中且在 Au 顆粒下之 SiO_2 層並將 Au 之圖案轉印至氧化物中。該蝕刻在 90 秒後停止，此足以蝕刻該氧化物且暴露 Si，同時不會下切 Au 下之氧化層。在沖洗及乾燥後，該樣本準備用於電化學溶解。

已在先前步驟中暴露之接觸墊用於在矽陽極蝕刻程序期間為樣本建立電連接。此係使用 Pt 反電極而連接為工作電極，且經電化學驅動以溶解來自經連接蜂窩狀結構之暴露區域的矽。該樣本浸漬在體積的 1 部分係乙醇、1

部分係 49% HF 及 10 部分係水之溶液中；且在 15 mA/cm^2 之電流密度下驅動為陽極。暴露矽被溶解，從而使微結構化矽層複製包括纖維及空隙且具有近似 0.5 之空隙體積分率的 Au 奈米簇分佈。

實例 6

層厚度係 $100 \text{ }\mu\text{m}/1 \text{ }\mu\text{m}/675 \text{ }\mu\text{m}$ （裝置層/絕緣層/背塗層）之絕緣體上矽（SOI）晶圓用作樣本。1000 Å Pd 濺鍍沈積在裝置層的頂部上，接著沈積 2000 Å 二氧化矽之硬遮罩層。

接著，用 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 光阻劑旋塗且用遮罩圖案化此晶圓以獲得如圖 3 所示之兩個指叉型蜂窩彼此隔離之蜂窩狀結構。該設計展示導致兩個獨立蜂窩狀結構（每一結構以適合於建立電接觸之搭接墊為終點）之結構。呈此圖案之光阻劑接著用作光罩以藉由離子銑削移除二氧化矽及鈦。

二氧化矽、光阻劑及 Pd 之組合用作在氟化物電漿中使用深反應性離子蝕刻（DRIE）進行矽移除之遮罩。執行該 DRIE 直至在遮罩間隙中構成裝置層之矽完全移除，在氧化層上停止。所用之過度蝕刻時間係總 DRIE 時間之 10% 以移除溝渠底部中之矽島。藉由在丙酮中剝離而移除任何頂部光阻劑。此時，兩個蜂窩已藉由該 DRIE 而電隔離。

隨後，藉由將樣本浸漬在稀釋的（5:1）緩衝氧化物蝕刻（BOE）溶液中達 1 分鐘而移除頂部遮蔽氧化層。溶解

時間經調整使得溝渠底部中之絕緣氧化層未完全蝕除。

隔離對之蜂窩狀結構之一者透過鈮導體而電連接且浸入電泳光阻劑浴槽中。使用可商購電泳光阻劑 (Shipley EAGLE)，且蜂窩在 50 V 下電泳沈積達 120 秒以形成光阻劑塗層。晶粒在 120 C 下背塗達 30 分鐘以使該光阻劑硬化。

接著，矽樣本插入蒸發室中，且 20 Å Au 沈積在樣本表面上。此 Au 沈積程序導致在蜂窩狀結構之頂部上以及在其側壁上以及在底部氧化層上形成 Au。然而，光阻劑存在於該等蜂窩之一者上造成該 Au 與該兩個蜂窩狀結構之僅一者上的矽接觸。此時，矽背塗層受黏膠帶遮罩保護。隨後，該樣本浸入丙酮中達 15 分鐘以移除電泳光阻劑與在該電泳光阻劑頂部上蒸發之 Au。此隔離 Au 奈米簇與該兩個經隔離蜂窩之一者。

接著，矽奈米導線藉由 CVD 方法而生長在該等蜂窩狀結構之一者之頂部上。該樣本插入 CVD 室中並加熱至 550 C。矽烷氣體引入該室中且反應器壓力保持在 10 托。該等矽奈米導線生長在具有 Au 沈積在其上之表面上。沈積速率係 4 微米/小時；且完成時該沈積之目標奈米導線厚度係 20 μm。所得矽奈米導線層具有近似 0.5 之空隙體積分率且用作鋰離子電池之陽極。

無附接至其之矽奈米導線結構之蜂窩用鋰離子電池陰極材料電化學沈積。電泳沈積溶液含有陰極材料 (LiCoO_2)、15 wt% 碳黑、及丙酮溶液中之 150 ppm 碘。

溶液混合物經通宵攪拌以均勻地分散顆粒。Pd 接觸墊用作電連接端子以進行陰極沈積。使用 Pt 反電極。該樣本在 100 V 電壓下沈積達 3 分鐘以沈積 40 μm 厚之陰極結構。

接著，該樣本發送至旋塗機，其中微孔隔離器塗敷至電池上。在此情況下，微孔隔離器係分散在丙酮中之細玻璃粉（ $<2\ \mu\text{m}$ 直徑）與 2 體積百分比之 PVDF 接合劑的組合。此漿體塗佈在晶粒上且過剩漿體被甩掉以填充隔離器層並使其平坦化。乾燥程序導致溶劑蒸發且形成微孔隔離器層。

接著，接觸墊係用於用導線接合 Au 導線以用作電池之連接點。整個總成插入習知電池袋中，填充有含有鋰鹽及有機碳酸鹽（碳酸丙烯酯+碳酸乙二酯）之混合物的習知鋰電池電解質。接著，該袋使用真空密封劑密封同時導線延伸出該袋以建立電連接。

實例 7

重複實例 6 之程序，除五個晶粒堆疊在彼此頂部上，且來自每一晶粒之連接墊之每一線連接至每一電極之突片外。

整個總成插入習知電池袋中，填充有含有鋰鹽及有機碳酸鹽（碳酸丙烯酯+碳酸乙二酯）之混合物的習知鋰電池電解質。接著，該袋使用真空密封劑密封同時導線延伸出該袋以建立電連接。

鑒於上文，可見達成本發明之若干目的且實現其他有

利結果。

當引入本發明之元件或其較佳實施例時，冠詞「一」、「一個」、「該」及「該等」旨在意謂存在該等元件之一或多者。術語「包括 (comprising、including)」及「具有」旨在包括性的且意謂可存在除所列元件外之額外元件。

因為可在不悖離本發明之範疇的情況下對上述物件、成分及方法進行各種變更，所以希望上文描述中含有且附圖中所示之所有物質應解釋成闡釋性的且並非限制之意。

【圖式簡單說明】

圖 1 係既有二維能量儲存裝置諸如鋰離子電池之電化學堆疊之單元的一般橫截面。

圖 2 係本發明之三維能量儲存裝置諸如二次電池之兩個單元的示意圖解。

圖 3 係沿圖 2 中之線 3-3 截取之包括矽的陽極主動材料層之不完全橫截面圖。

圖 4A 至圖 4E 係根據本發明之特定實施例可將陽極結構及陰極結構組裝成的一些形狀之示意圖解。

圖 5 係三個晶粒之不完全橫截面圖，每一晶粒包括電化學堆疊。

圖 6 係圖 5 之晶粒之一者之陽極結構圖。

圖 7 係沿圖 6 中之線 7-7 截取之包括多孔矽之陽極主

動材料層之不完全橫截面圖。

圖 8 係製造本發明之陽極主幹及陰極支撐結構之步驟的原材料之示意圖解。

圖 9 係根據本發明之製程的一實施例形成之例示性陽極主幹及陰極支撐結構之示意圖解。

圖 10 係本發明之二次電池的示意圖解。

圖 11 係根據本發明之替代實施例之能量儲存裝置之 3 維電化學堆疊之示意圖。

圖 12 係根據本發明之替代實施例之能量儲存裝置之 3 維電化學堆疊之示意圖。

圖 13 係根據本發明之替代實施例之能量儲存裝置之互相相交之 3 維電化學堆疊之示意圖。

圖 14 係如實例 1 中所述製備之矽主幹上的多孔矽層的相片。

對應參考字元指示全部圖中的對應部件。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|---------|
| 1 | 電化學堆疊 |
| 2 | 陰極電流收集器 |
| 3 | 陰極層 |
| 4 | 微孔隔離器 |
| 5 | 陽極電流收集器 |
| 6 | 陽極層 |
| 10 | 三維電池 |

12	電池圍封體
14	晶粒堆疊
16	突片
18	突片
20	單元
21	箭頭
22	基座
23	箭頭
24	陽極結構
26	陰極結構
27	陰極材料
28	陽極電流收集器
30	陽極主動材料層
30A	陽極主動材料層
30B	陽極主動材料層
31	陽極主動材料層
32	陽極主幹
34	陰極電流收集器
36	陰極主幹
38	隔離器
50	矽晶圓
60	孔
62	主軸
60	參考平面

60	主 幹
610	電 化 學 堆 疊
612	陽 極 主 動 材 料 層
614	離 子 可 滲 透 之 導 體 層
616	隔 離 器 層
618	陰 極 主 動 材 料 層
620	陰 極 電 流 收 集 器 層
705	支 撐 件 層
707	支 撐 件 層
712	指 叉 型 陽 極 主 動 材 料 層
714	離 子 可 滲 透 之 導 體 層
716	隔 離 器
718	陰 極 主 動 材 料 層
720	陰 極 電 流 收 集 器 層
B	底 面
S ₁	側 面
S ₂	側 面
S ₃	後 表 面
S ₄	後 表 面
T	頂 面
T ₁	厚 度
T ₂	厚 度
T ₃	厚 度
W _{AB}	寬 度

W_{CB} 寬度

L_{AB} 長度

L_{CB} 長度

H_{AB} 高度

H_{CB} 高度

δ 角度

α 角度

七、申請專利範圍：

1. 一種用於能量儲存裝置中之電化學堆疊，在堆疊配置中，該堆疊包括具有陰極主動材料層之陰極結構、隔離器層及在正交於參考平面之方向上所量測之至少 50 微米之高度 H_A 的一群陽極結構，該群陽極結構之各成員包括微結構化陽極主動材料層，其具有前表面、後表面、自該前表面至該後表面所量測之厚度 T ，及至少 0.1 之空隙體積分率，該前及後表面基本上垂直於該參考平面，該厚度 T 為至少 1 微米且係在平行於該參考平面之方向上所量測，該等陰極結構、該等隔離器層及該等陽極結構之堆疊方向平行於該參考平面，其中在該等陰極結構之陰極主動材料層以及該等陽極結構之微結構化陽極主動材料層之間的載體離子之行進方向在充電或放電過程中基本上係平行於該參考平面，該等微結構化陽極主動材料層包括纖維狀或多孔陽極主動材料定向以使得 (i) 包含在該等微結構化材料層中之陽極主動材料纖維係附接於該等層的後表面，且主要具有中心軸，其在該等纖維附接於該等微結構化陽極主動材料層之後表面的附接點處基本上平行於該參考平面，及 (ii) 包含於該等微結構化材料層中之多孔陽極主動材料之孔主要具有基本上平行於該參考表面的主軸其中在平行於該參考平面之方向上所量測之該群之至少兩個成員之間的線性距離 D_L 大於該群之 H_A 的最大值。

2. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該群陽極結構之每一成員包括鋁、錫、矽及其合金。
3. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導線。
4. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金且具有約 1 微米至約 100 微米之厚度。
5. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中針對該群陽極結構之每一成員， H_A 大於 T 。
6. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該群陽極結構之每一成員包括多孔矽或其合金，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率及約 1 微米至約 200 微米之厚度。
7. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該群陽極結構之該每一成員由電傳導率小於 10 西門子/厘米之一主幹支撐。
8. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該群陽極結構之 H_A 的最大值小於 5,000 微米。
9. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導線，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率及約 1 微米至約 200 微米之厚度，且由電傳導率小於 10 西門子/厘米之一主幹支撐，且該群陽極結構之 H_A 的最大值小於 5,000 微米。
10. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導

線，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率及約 1 微米至約 200 微米之厚度，且由電傳導率小於 1 西門子/厘米之一主幹支撐，且該群陽極結構之 H_A 的最大值小於 1,000 微米。

11. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該群陽極結構包括至少 20 個成員。

12. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該等陽極結構包括一陽極電流收集器，該等陰極結構包括一陰極電流收集器，且該陽極電流收集器或該陰極電流收集器包括一離子可滲透之導體層。

13. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該等陽極結構包括一陽極電流收集器層且該陽極電流收集器層佈置在該陽極主動材料層與一隔離器層之間。

14. 如請求項 13 之電化學堆疊，其中該群之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導線，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率，約 1 微米至約 200 微米之厚度，且由一主幹支撐，且該群之 H_A 的最大值小於 5,000 微米。

15. 如請求項 1 之電化學堆疊，其中該等陰極結構包括一陰極電流收集器層且該陰極電流收集器層佈置在該陰極主動材料層與一隔離器層之間。

16. 一種能量儲存裝置，其包括載體離子、非水溶電解質及如請求項 1 至 15 中任一項之電化學堆疊，該等載體離子為鋰、鈉或鉀離子。

17. 如請求項 16 之能量儲存裝置，其中該等載體離子係鋰離子。
18. 如請求項 16 之能量儲存裝置，其中該群陽極結構包括至少 20 個成員。
19. 如請求項 16 之能量儲存裝置，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金且具有約 1 微米至約 100 微米之厚度。
20. 如請求項 16 之能量儲存裝置，其中針對該群陽極結構之每一成員， H_A 大於 T 。
21. 如請求項 16 之能量儲存裝置，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導線。
22. 如請求項 16 之能量儲存裝置，其中該群陽極結構之每一成員包括多孔矽或其合金，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率及約 1 微米至約 200 微米之厚度。
23. 如請求項 16 之能量儲存裝置，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導線，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率，約 1 微米至約 200 微米之厚度，且由一主幹支撐，且該群陽極結構之 H_A 的最大值小於 5,000 微米。
24. 如請求項 16 之能量儲存裝置，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導線，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率，約 1 微米至約 200 微米之厚度，且由電傳導率小於 10 西門子/厘

米之一主幹支撐，且該群陽極結構之 H_A 的最大值小於 1,000 微米。

25. 如請求項 16 之能量儲存裝置，其中該等陽極結構包括一陽極電流收集器，該等陰極結構包括一陰極電流收集器，且該陽極電流收集器或該陰極電流收集器包括一離子可滲透之導體層。

26. 如請求項 16 之能量儲存裝置，其中該等陽極結構包括一陽極電流收集器層且該陽極電流收集器層佈置在該陽極主動材料層與一隔離器層之間。

27. 如請求項 26 之能量儲存裝置，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導線，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率，約 1 微米至約 200 微米之厚度，且由一主幹支撐，且該群陽極結構之 H_A 的最大值小於 5,000 微米。

28. 一種二次電池，其包括載體離子、非水溶電解質及至少兩個如請求項 1 至 15 中任一項之電化學堆疊，該等載體離子為鋰、鈉或鉀離子，該等電化學堆疊在正交於該參考平面之一方向上相對於彼此堆疊。

29. 如請求項 28 之二次電池，其中該等載體離子係鋰離子。

30. 如請求項 28 之二次電池，其中該群陽極結構包括至少 20 個成員。

31. 如請求項 28 之二次電池，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導線。

32. 如請求項 28 之二次電池，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金且具有約 1 微米至約 100 微米之厚度。

33. 如請求項 28 之二次電池，其中針對該群陽極結構之每一成員， H_A 大於 T 。

34. 如請求項 28 之二次電池，其中該群陽極結構之每一成員包括多孔矽或其合金，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率，及約 1 微米至約 200 微米之厚度。

35. 如請求項 28 之二次電池，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導線，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率、約 1 微米至約 200 微米之厚度，且由一主幹支撐，且該群陽極結構之 H_A 的最大值小於 5,000 微米。

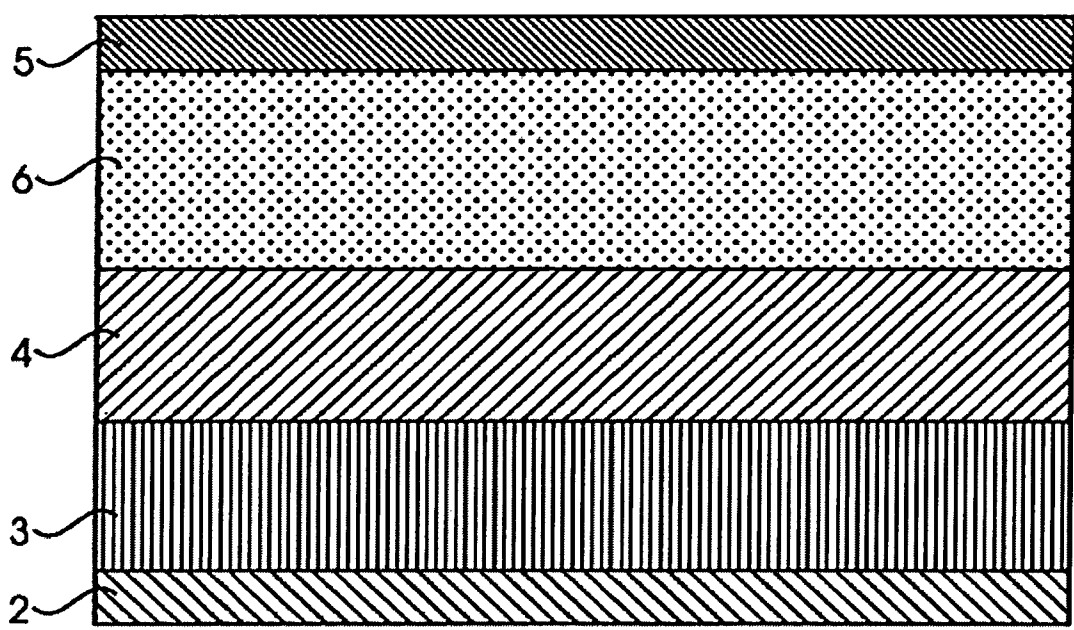
36. 如請求項 28 之二次電池，其中該群陽極結構之每一成員包括矽或其合金、或多孔矽或其合金之奈米導線，具有至少 0.1 但小於 0.8 之空隙體積分率、約 1 微米至約 200 微米之厚度，且由電傳導率小於 10 西門子/厘米之一主幹支撐，且該群陽極結構之 H_A 的最大值小於 1,000 微米。

37. 如請求項 28 之二次電池，其中該等陽極結構包括一陽極電流收集器，該等陰極結構包括一陰極電流收集器，且該陽極電流收集器或該陰極電流收集器包括一離子可滲透之導體層。

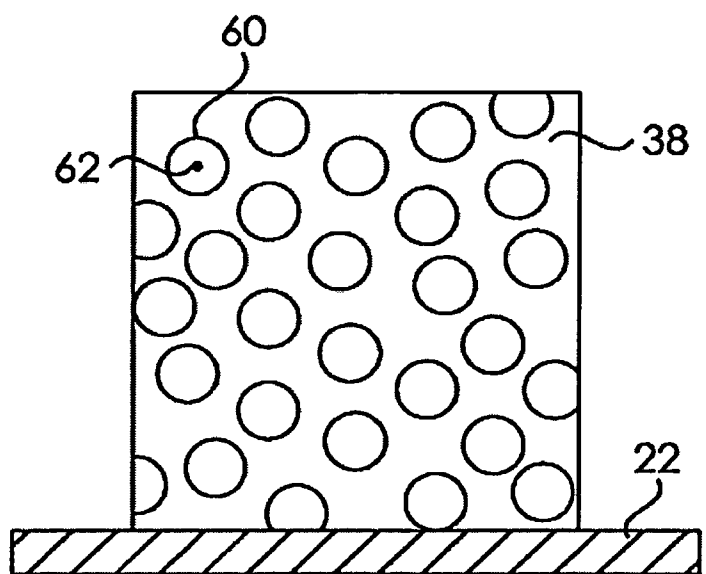
38. 如請求項 28 之二次電池，其中該等陽極結構包括一

陽極電流收集器層且該陽極收集器層佈置在該陽極主動
材料層與一隔離器層之間。

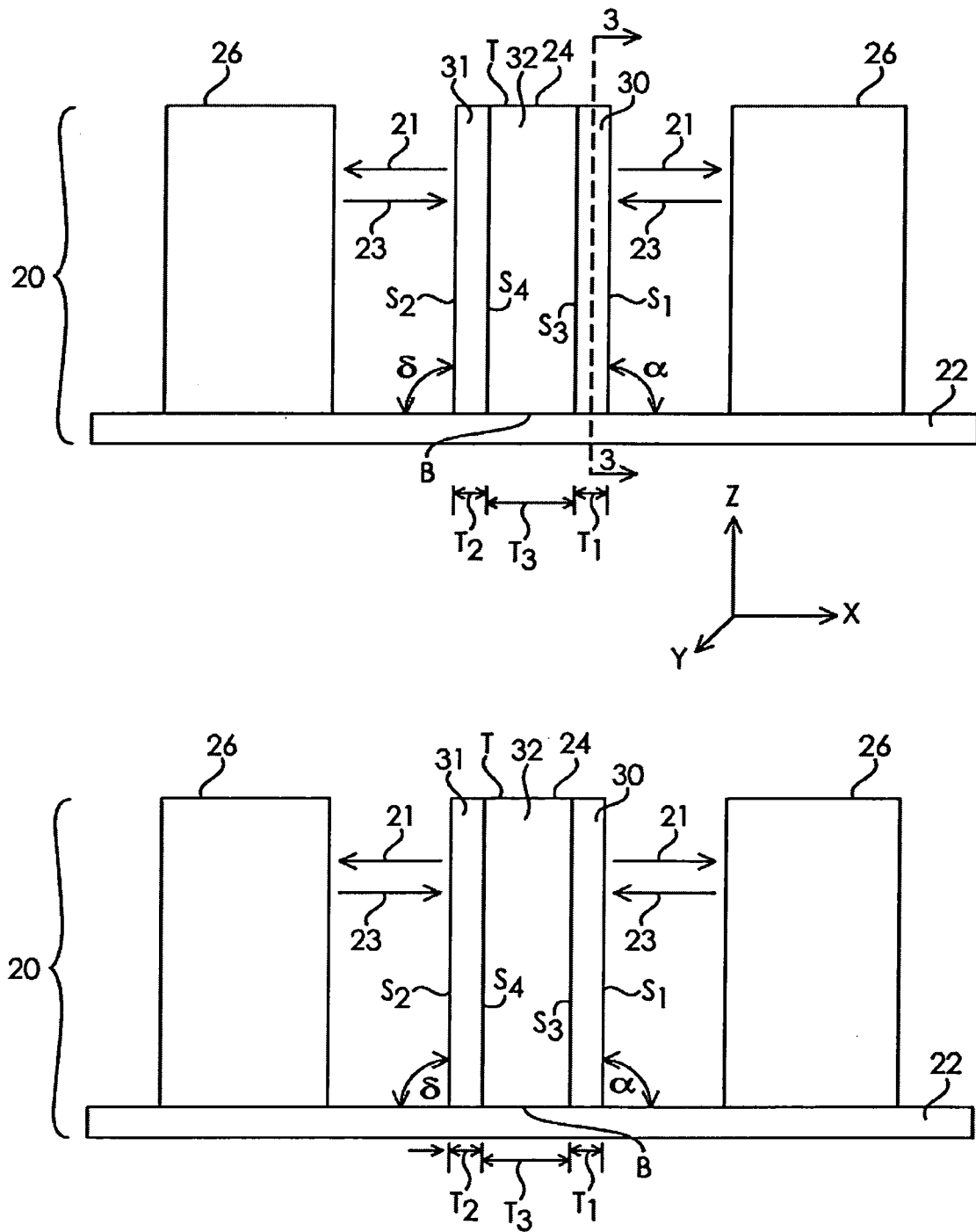
八、圖式：

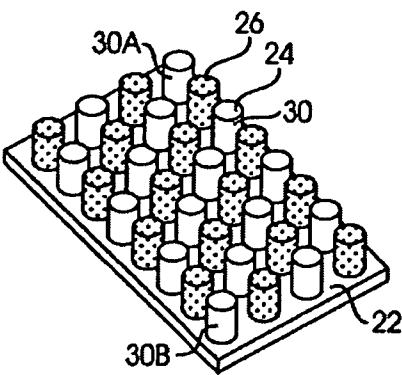


第 1 圖
先前技術

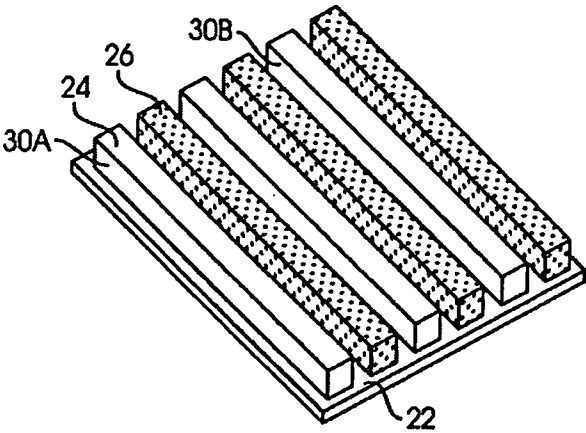


第 3 圖

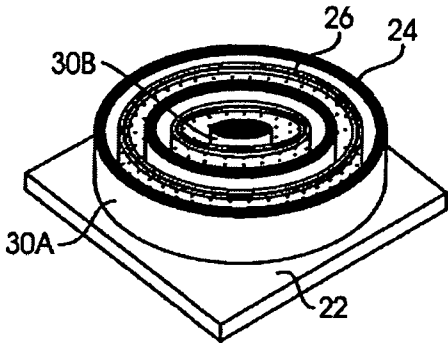




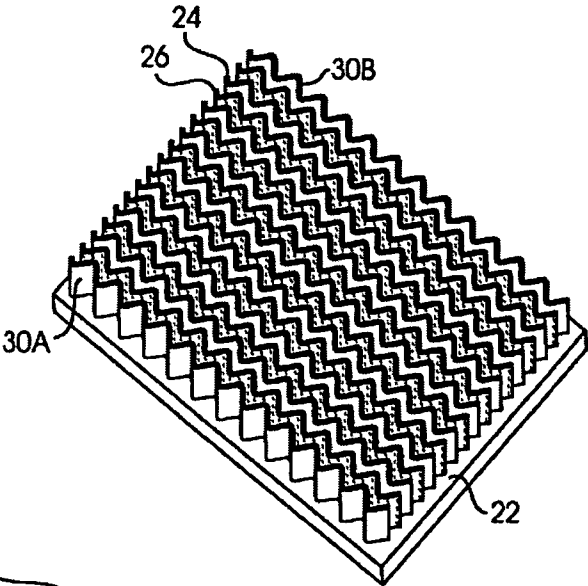
第 4A 圖



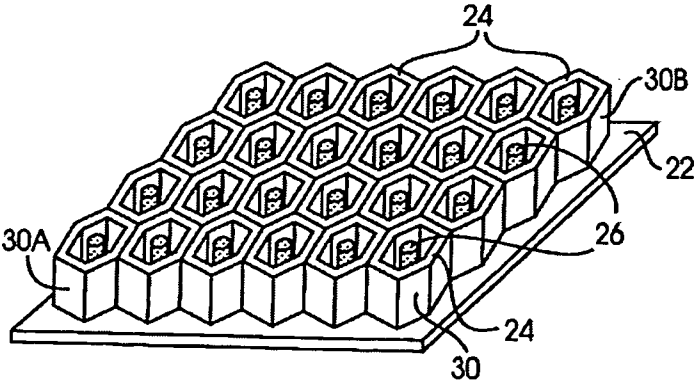
第 4B 圖



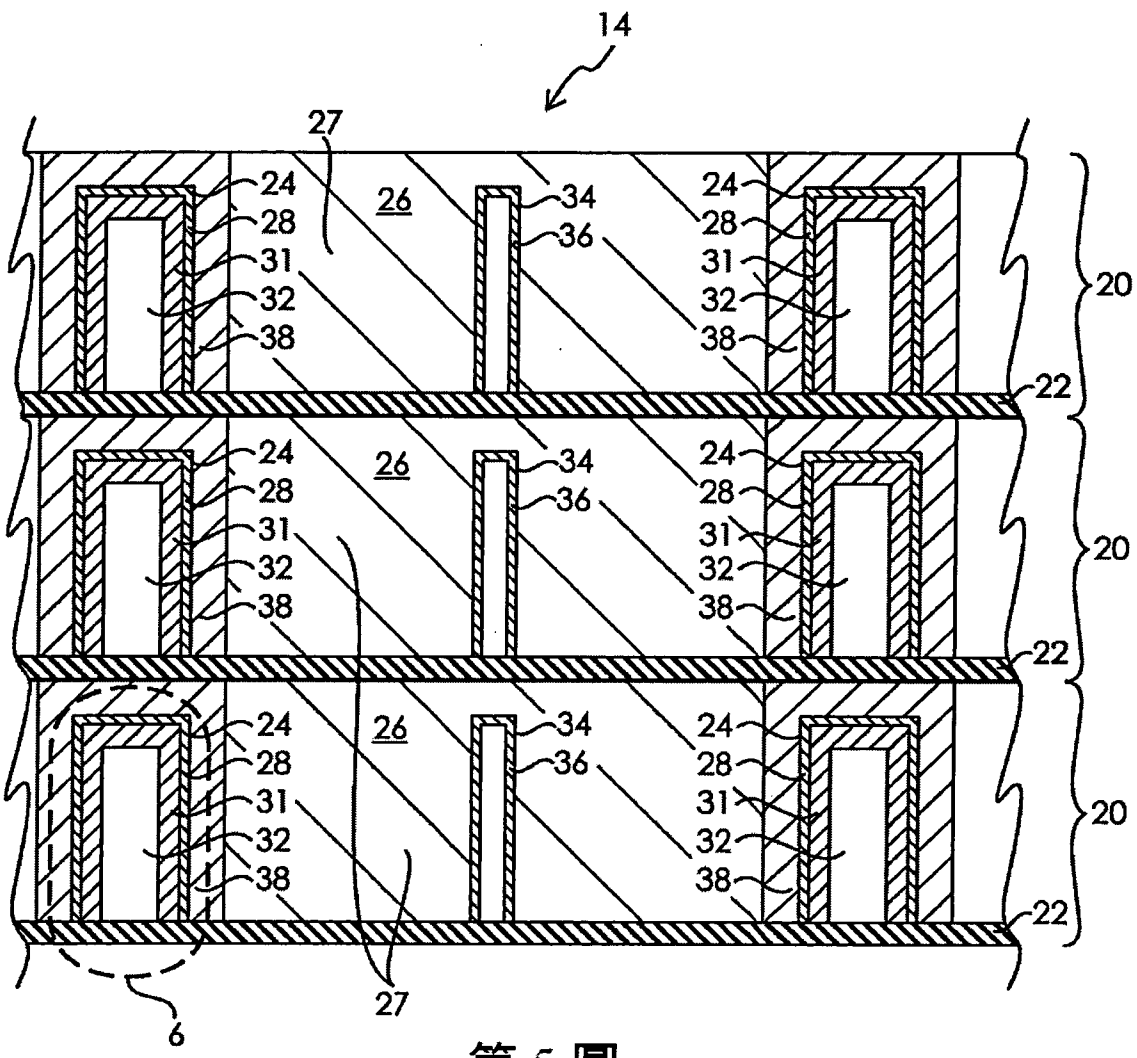
第 4C 圖



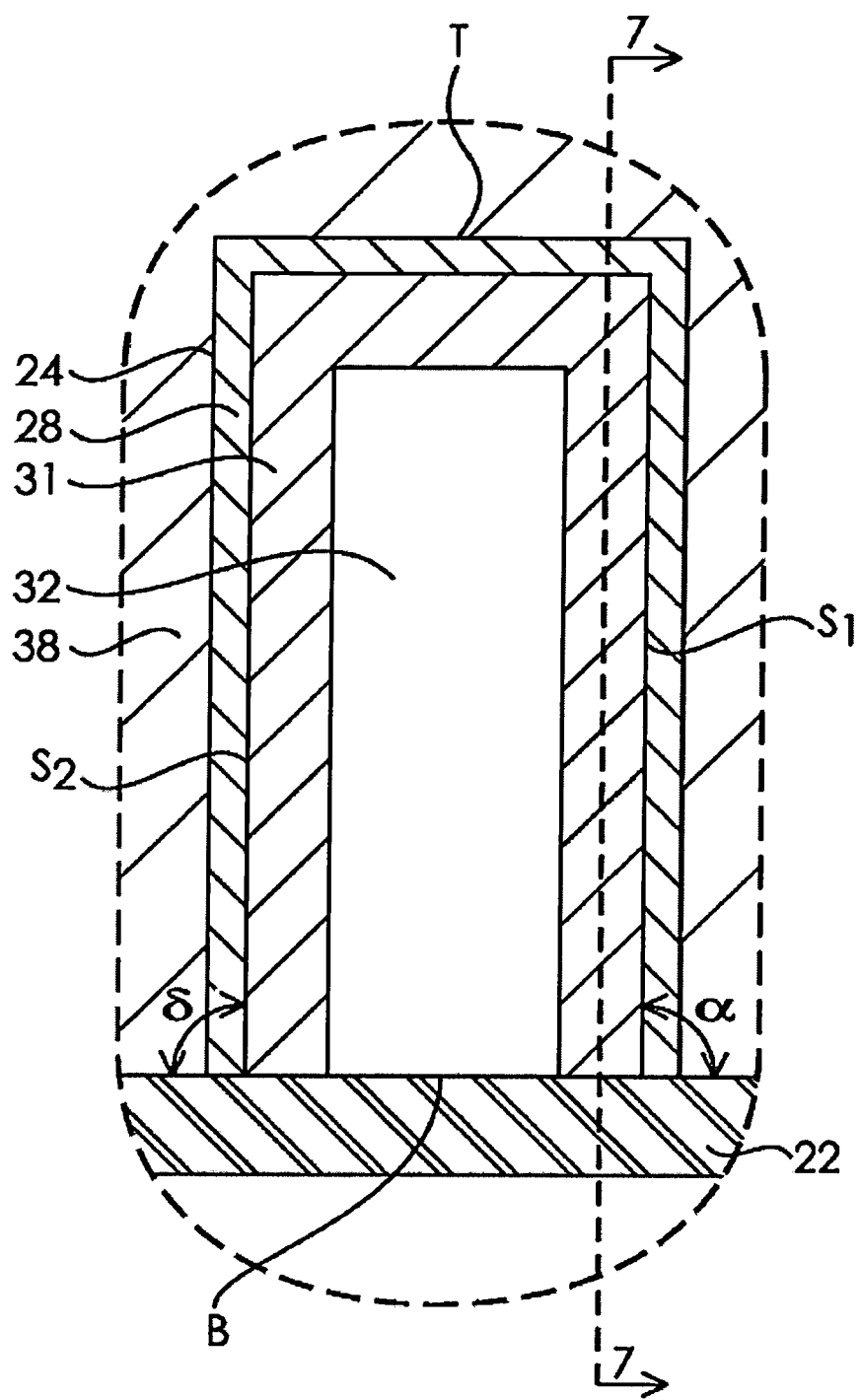
第 4D 圖



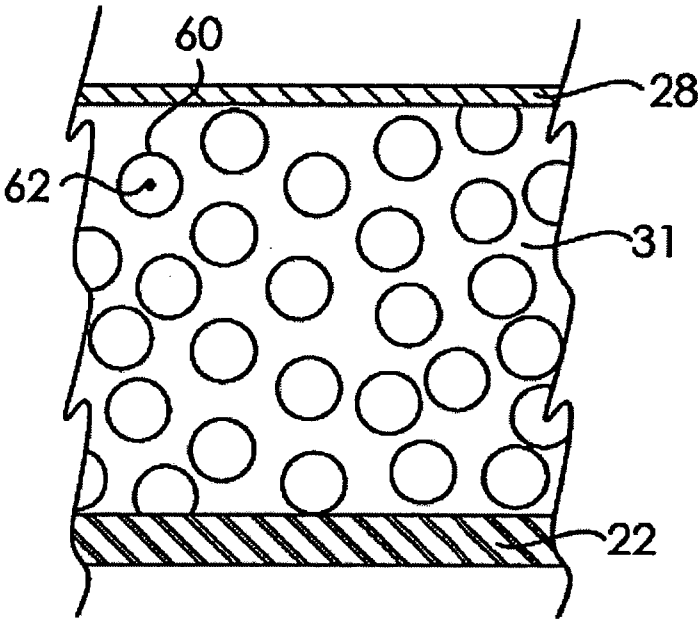
第 4E 圖



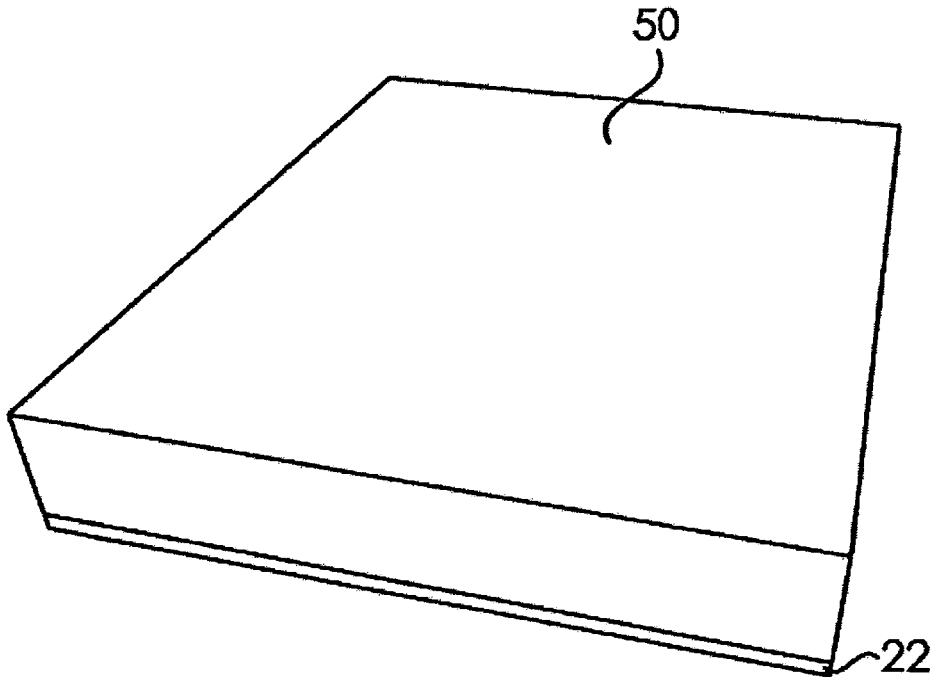
第 5 圖



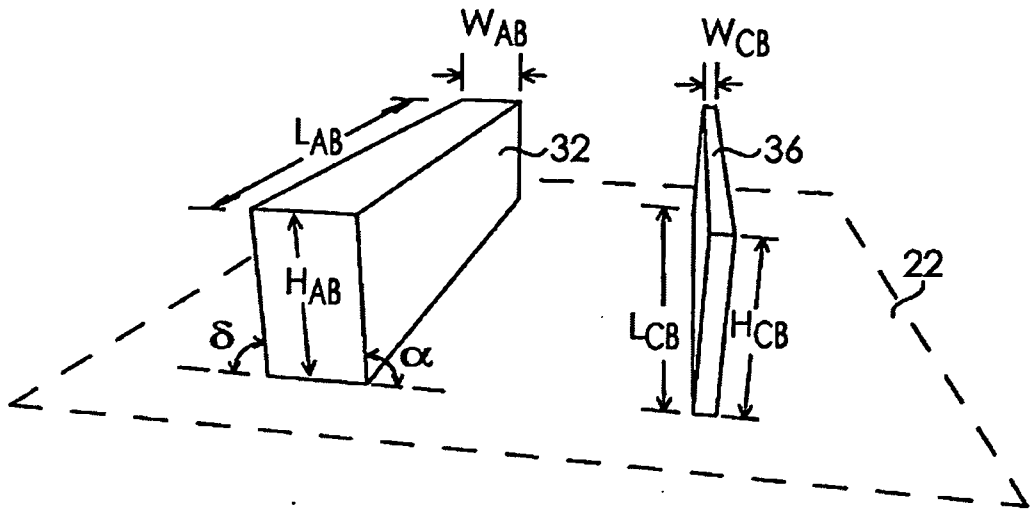
第 6 圖



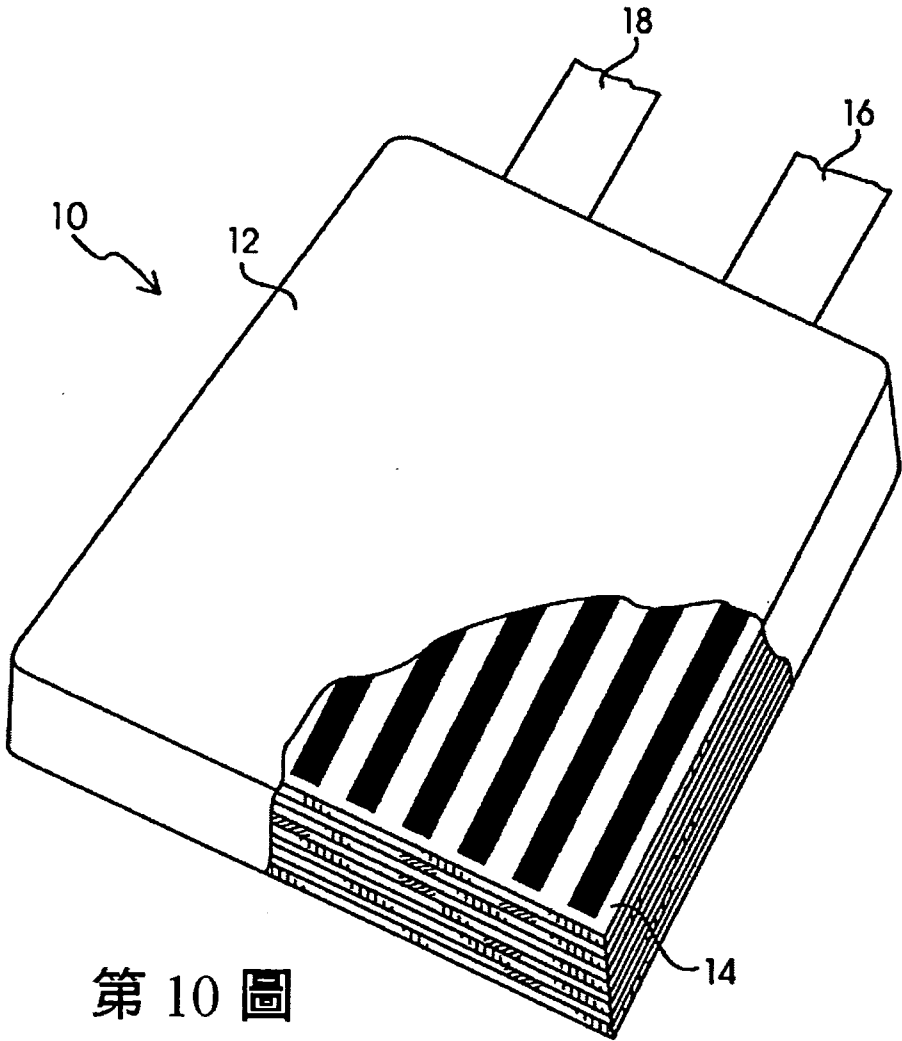
第 7 圖



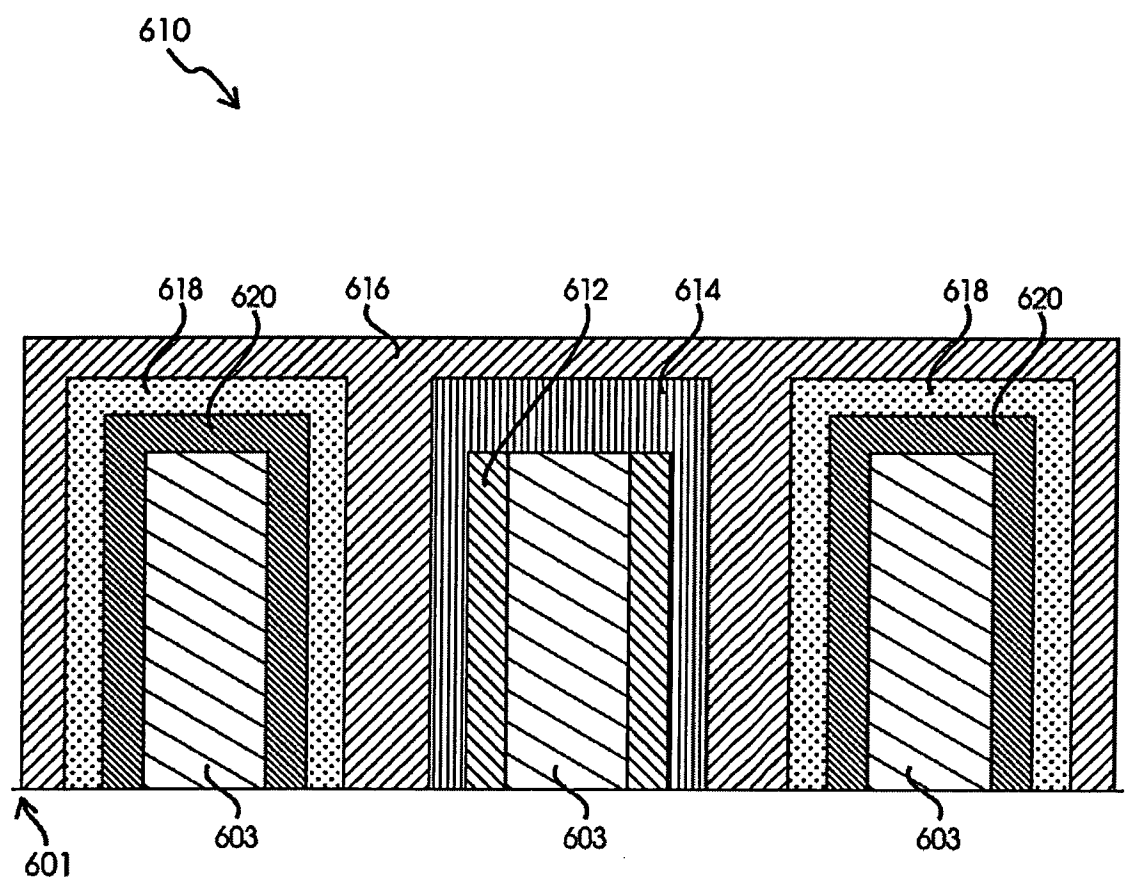
第 8 圖



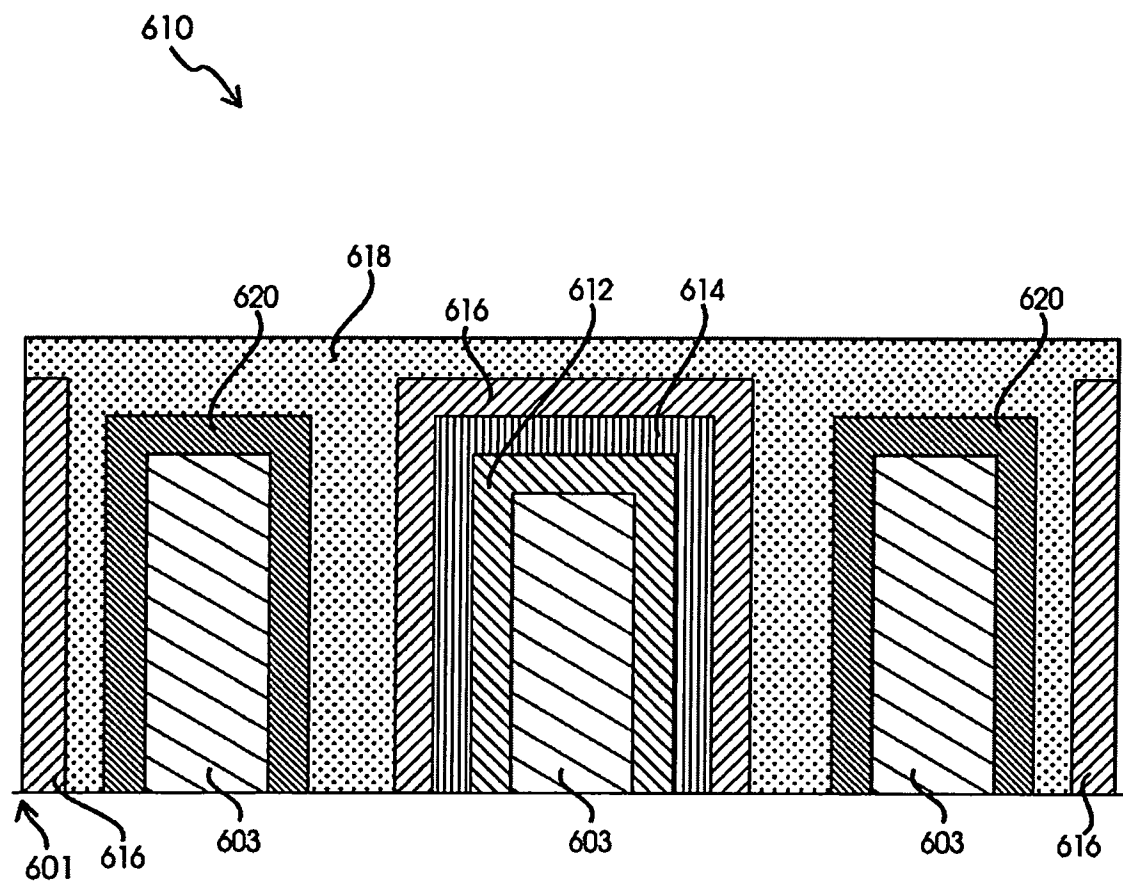
第 9 圖



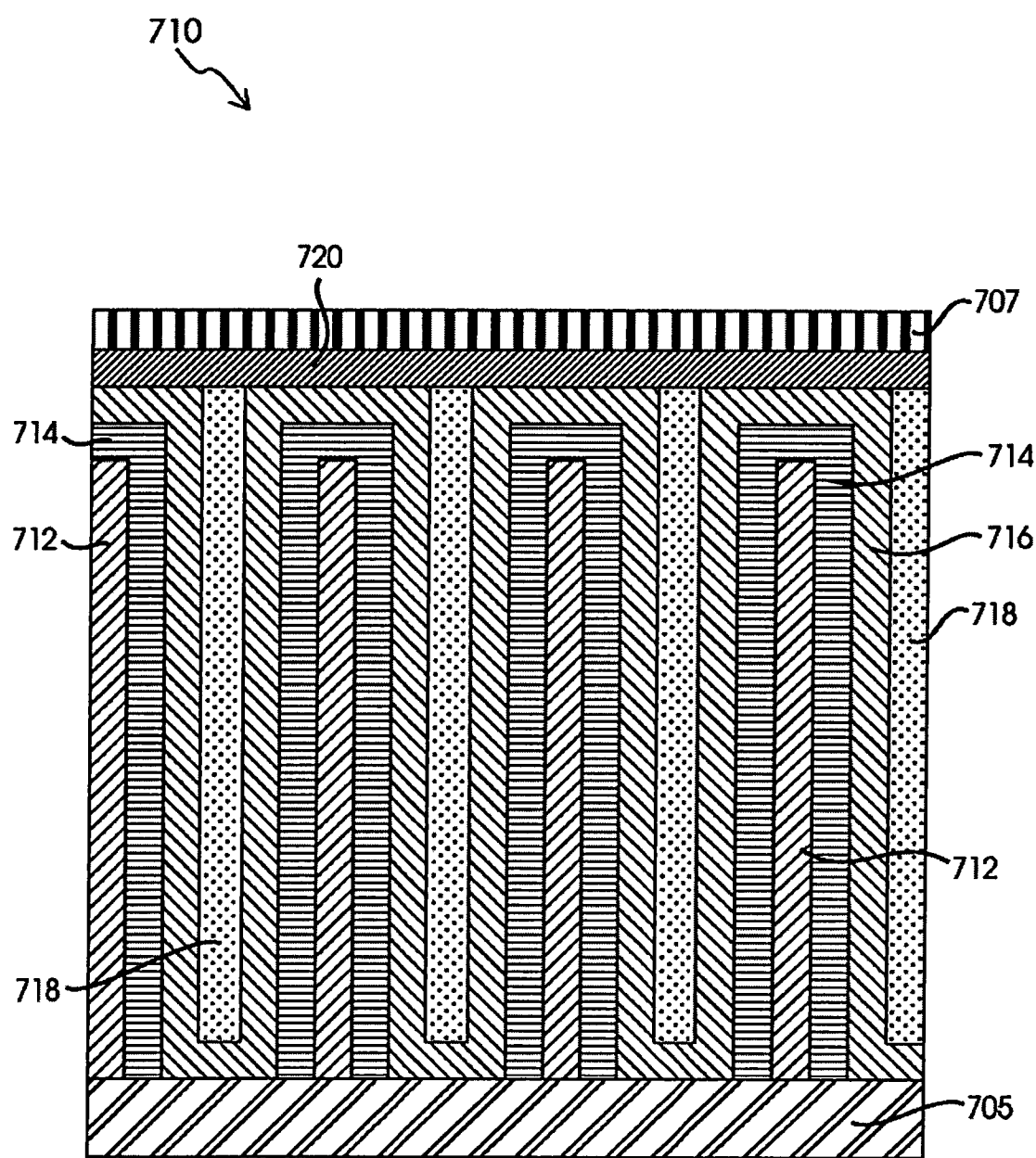
第 10 圖



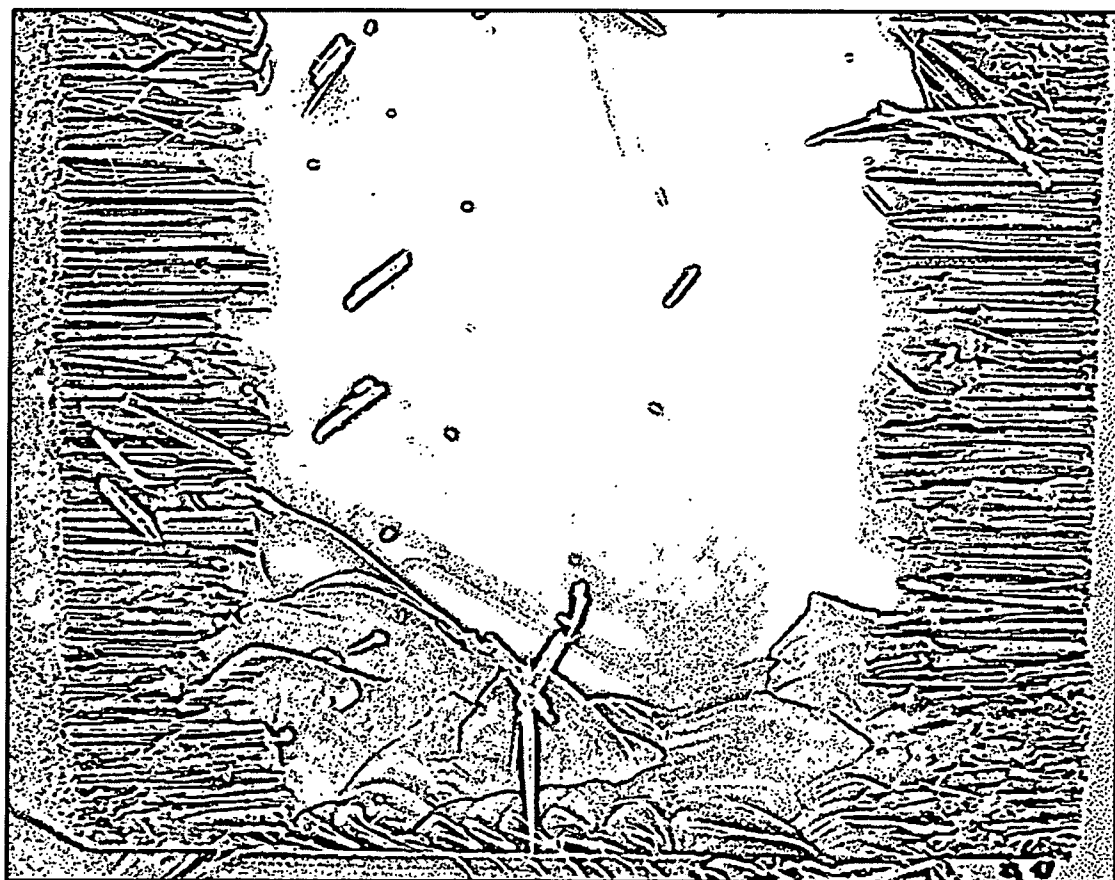
第 11 圖



第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖