



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201225389 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100138361

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 21 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)*

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/10/22 美國

61/406,049

(71)申請人：安普雷斯公司 (美國) AMPRIUS INC. (US)

美國

(72)發明人：法斯西 雷尼爾 J FASCHING, RAINER J. (AT)；劉祖琴 LIU, ZUQIN (CN)；韓松 HAN, SONG (CN)；羅維尼斯 席恩 E LOVENESS, GHYRN E. (US)；史堤夫康斯坦堤尼 I STEFAN, CONSTANTIN I. (RO)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：36 項 圖式數：10 共 60 頁

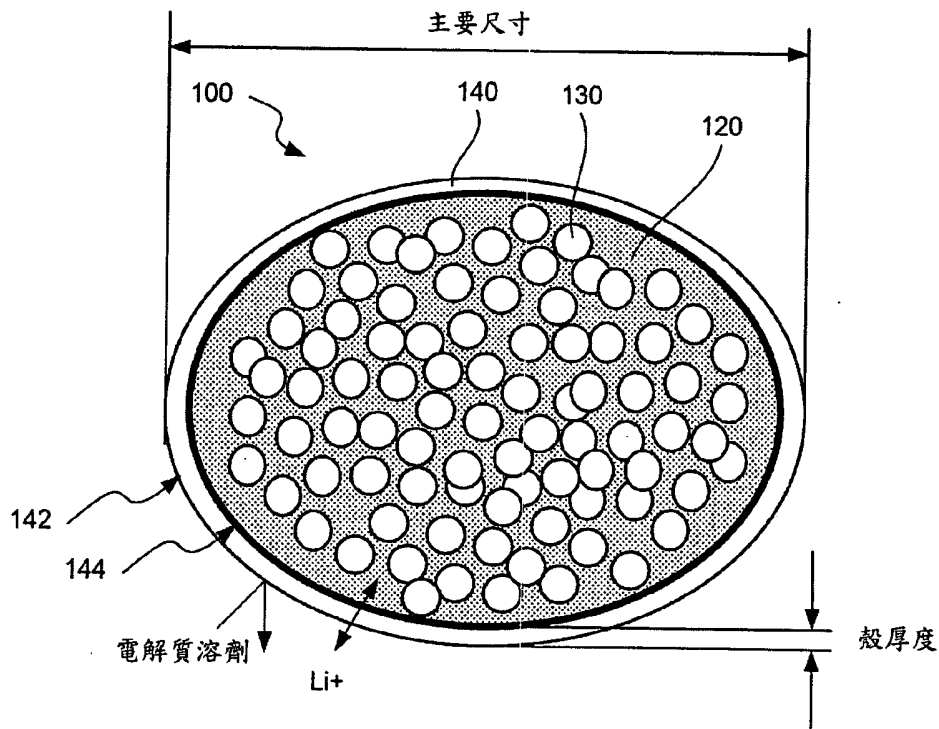
(54)名稱

包含限制於殼中之高電容多孔活性材料之複合式結構

COMPOSITE STRUCTURES CONTAINING HIGH CAPACITY POROUS ACTIVE MATERIALS
CONSTRAINED IN SHELLS

(57)摘要

提供新穎電極材料複合式結構，其含有形成至多孔基底結構內之高電容活性材料。該等結構亦包括囊封此等多孔基底結構之殼。在該活性材料之鋰化期間，該殼機械約束該多孔基底結構。該殼允許鋰離子通過，但防止電解質溶劑與該囊封之活性材料相互作用。在某些實施例中，該殼含有碳，而該多孔基底結構含有矽。雖然矽傾向於在鋰化期間膨脹，但該基底結構之孔隙率及/或在該殼內部之空隙空間有助於容納該殼內之此額外體積，而不將其破壞或實質上增大該複合式結構之總體大小。此允許將該等複合式結構整合至各種類型之電池組電極內及使高電容活性材料循環，而不損壞該等電極之內部結構及使電池組之循環特性劣化。



100：電極材料複合式結構

120：多孔基底結構

130：小孔

140：殼

142：殼之外部表面

144：中間層



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201225389 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100138361

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 21 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)*

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/10/22 美國

61/406,049

(71)申請人：安普雷斯公司 (美國) AMPRIUS INC. (US)

美國

(72)發明人：法斯西 雷尼爾 J FASCHING, RAINER J. (AT) ; 劉祖琴 LIU, ZUQIN (CN) ; 韓松 HAN, SONG (CN) ; 羅維尼斯 席恩 E LOVENESS, GHYRN E. (US) ; 史堤夫康斯坦堤尼 I STEFAN, CONSTANTIN I. (RO)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：36 項 圖式數：10 共 60 頁

(54)名稱

包含限制於殼中之高電容多孔活性材料之複合式結構

COMPOSITE STRUCTURES CONTAINING HIGH CAPACITY POROUS ACTIVE MATERIALS
CONSTRAINED IN SHELLS

(57)摘要

提供新穎電極材料複合式結構，其含有形成至多孔基底結構內之高電容活性材料。該等結構亦包括囊封此等多孔基底結構之殼。在該活性材料之鋰化期間，該殼機械約束該多孔基底結構。該殼允許鋰離子通過，但防止電解質溶劑與該囊封之活性材料相互作用。在某些實施例中，該殼含有碳，而該多孔基底結構含有矽。雖然矽傾向於在鋰化期間膨脹，但該基底結構之孔隙率及/或在該殼內部之空隙空間有助於容納該殼內之此額外體積，而不將其破壞或實質上增大該複合式結構之總體大小。此允許將該等複合式結構整合至各種類型之電池組電極內及使高電容活性材料循環，而不損壞該等電極之內部結構及使電池組之循環特性劣化。

六、發明說明：

對相關申請案之交叉參考

本申請案依據35 U.S.C. § 119(e)主張2010年10月22日申請之題為「COMPOSITE STRUCTURES CONTAINING HIGH CAPACITY POROUS ACTIVE MATERIALS CONSTRAINED IN SHELLS」的美國臨時專利申請案第61/406,049號(代理人案號AMPRP018P)之權利，該申請案以引用的方式全部併入本文中。

【先前技術】

對高電容可再充電電化學電池之商業需求很強。許多領域(諸如，航空航天、醫療器件、攜帶型電子器件及汽車)將自電池具有較高重量及/或體積電容受益。鋰離子技術已提供在此方面之實質改良。然而，迄今為止，該技術已主要地受約束於基於低電容石墨之負電極。石墨在鋰化期間具有僅為372 mAh/g之理論電容，且其實際電容甚至更低。

已提議將矽、鍺、錫及許多其他材料(因其高鋰化電容)作為石墨之替換或至石墨之添加劑。舉例而言，估計矽之理論電容為約4,200 mAh/g。然而，此等高電容材料中之許多者由於其不良的循環壽命效能(其通常自在鋰化期間的實質體積改變產生)而尚未廣泛採用。舉例而言，當矽經鋰化至其理論電容時，其膨脹多達400%。此等量值之體積改變造成高電容活性材料結構及其固體電解質相界(SEI)層中之相當大的應力，且通常導致電極結構之機械破

裂及粉碎及電化學電池之顯著電容衰退。

【發明內容】

提供新穎電極材料複合式結構，其含有形成至多孔基底結構內之高電容活性材料。該結構亦包括囊封此等多孔基底結構之殼。在活性材料之鋰化期間，該殼機械約束該多孔基底結構。該殼允許鋰離子通過，但防止電解質溶劑與囊封之活性材料相互作用。在某些實施例中，該殼含有碳，而該多孔基底結構含有矽。雖然矽傾向於在鋰化期間膨脹，但基底結構之孔隙率(或更通常地，在殼內部的空隙空間之可利用性)有助於容納殼內之此額外體積，而不將其破壞或實質上增大總體電極材料複合式結構之總體大小。此允許將複合式結構整合至各種類型之電池組電極內及使高電容活性材料循環，而不損壞電極之內部結構及使電池組之循環特性劣化。

本文中描述之電極材料複合式結構可用於一鋰離子電池之一電極中。在某些實施例中，一種電極材料複合式結構包括：一多孔基底結構，其具有一高電容活性材料；及一殼，其囊封該多孔基底結構。該殼機械約束該多孔基底結構，且允許鋰離子在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間通過該殼，同時實質上防止一或多種電解質溶劑與囊封於該殼內之該高電容活性材料相互作用。該多孔基底結構之孔隙率在該高電容活性材料之鋰化期間減小，且在該高電容活性材料之去鋰化期間增大。在某些實施例中，該電極材料複合式結構為負電極材料之一部分或為一負電極活

性材料。該高電容活性材料可包括下列材料中之一或多者：結晶矽、非晶矽、氧化矽、氮氧化矽、含錫材料、含硫材料及含鍍材料。該殼可包括下列材料中之一或多個：碳、鋰磷氧氮(LiPON)、氧化鈦、氧化矽、氧化鋁、錫、銅、錫合金及銅合金。

在某些實施例中，該多孔基底結構在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間之任一時刻維持至少某一孔隙率。舉例而言，當該高電容活性材料鋰化至其理論鋰化電容之至少約75%時，該多孔基底結構可保留至少約10%之一孔隙率。在某些實施例中，該殼在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間大體上不經歷塑性變形。該電極材料複合式結構可包括額外多孔基底結構。在此等情形下，相同殼可囊封一個以上多孔基底結構。舉例而言，一殼可在該多個多孔基底結構周圍形成一整體囊封體。在特定實施例中，至少兩個多孔基底結構在該電極材料複合式結構內相互接觸。在同樣的或其他實施例中，該殼可電整合多個多孔基底結構。

在某些實施例中，該電極材料複合式結構具有在約50奈米與30微米之間的一平均主要尺寸。該殼可具有在約1奈米與100奈米之間的一平均厚度。在某些實施例中，一中間層定位於該多孔基底結構與該殼之間。該多孔基底結構之該高電容活性材料可包括矽(諸如，多孔矽)，而該殼可包括碳。在同樣的或其他實施例中，該殼可包括不存在於該多孔基底結構中之至少一材料。在某些實施例中，該多

孔基底結構對該殼之一體積比為至少約十。亦即，電極材料複合式結構平均具有按體積計比多孔基底材料少十倍之殼材料，諸如，高電容活性材料。

亦提供一種電極，該電極包括一電化學活性複合式結構，其具有一多孔基底結構及囊封該多孔基底結構之一殼。該多孔基底結構包括一高電容活性材料。該殼機械約束該多孔基底結構，且允許鋰離子在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間通過該殼，同時實質上防止一或多種電解質溶劑與囊封於該殼內之該高電容活性材料相互作用。該多孔基底結構之孔隙率在該高電容活性材料之鋰化期間減小，且在其去鋰化期間增大。該電極亦包括一傳導性基板，該基板支撐該電化學活性複合式結構且維持與該多孔基底之該高電容活性材料之電子連通。

在某些實施例中，該電極亦包括一黏合劑材料，其支撐在該傳導性基板上之該電化學活性複合式結構。在同樣的或其他實施例中，該電化學活性複合式結構之該殼將該電化學活性複合式結構附著至該傳導性基板。舉例而言，該殼可與形成於該傳導性基板之一表面上的一殼材料之一層形成一整體。在某些實施例中，該多孔基底結構與該傳導性基板直接接觸。舉例而言，該多孔基底結構可為紮根至該傳導性基板之基板。該多孔基底結構紮根至該傳導性基板而生長。

亦提供一種鋰離子電池，其包括具有一電化學活性複合式結構之負電極。該電化學活性複合式結構包括：一多孔

基底結構，其具有一高電容活性材料；及一殼，其囊封該多孔基底結構。該殼機械約束該多孔基底結構，且允許鋰離子在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間通過該殼，同時實質上防止一或多種電解質溶劑與囊封於該殼內之該高電容活性材料相互作用。該多孔基底結構之孔隙率在該高電容活性材料之鋰化期間減小，且在其去鋰化期間增大。該鋰離子電池亦包括一正電極及電解質。該電解質提供該負電極與該正電極之間的離子連通，且包括該等鋰離子。在某些實施例中，該電解質包括下列電解質溶劑中之一或多者：碳酸鹽、亞硝酸鹽、酯、醃胺及磷酸鹽。該殼可實質上不可滲透該一或多種電解質溶劑。該殼在其外表面上形成一SEI層，該外表面由該殼與該多孔基底結構分開。

亦提供一種製造用於在一鋰離子電池中使用的電極之方法。該方法可涉及提供具有一高電容活性材料之多孔基底結構，及在該等多孔基底結構上形成一或多個殼以囊封此高電容活性材料。該一或多個殼機械約束該多孔基底結構，且允許鋰離子在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間通過該殼，同時實質上防止一或多種電解質溶劑與囊封於該殼內之該高電容活性材料相互作用。該多孔基底結構之孔隙率在該高電容活性材料之鋰化期間減小，且在其去鋰化期間增大。該方法亦可涉及在一黏合劑中混合囊封於該等殼中之該等多孔基底結構以形成一漿料，及將該漿料塗佈至一傳導性基板上。

在某些實施例中，形成一或多個殼涉及將該等多孔基底結構附著至一傳導性基板。此操作可開始於將該等多孔基底結構提供於一傳導性基板上且接著形成一殼，殼之一部分可作為一層體形成於該傳導性基板上，藉此將該等多孔基底結構附著至該傳導性基板。該等多孔基底結構可藉由在小於約700°C之一溫度下還原煙霧狀二氧化矽及/或藉由蝕刻矽結構來形成。多孔基底結構可自冶金級矽形成。一或多個殼可藉由化學氣相沈積含碳材料於該等多孔基底結構上來形成。在其他實施例中，形成該一或多個殼可涉及碳化一聚合物前驅物。

以下參看諸圖進一步描述此等及其他實施例。

【實施方式】

在以下描述中，闡明了眾多特定細節以便提供對所提出之概念之透徹理解。可在無此等特定細節中之一些或全部之情況下實踐所提出之概念。在其他情況下，未詳細描述熟知的程序操作以便不會不必要地混淆所描述之概念。雖然將結合特定實施例描述一些概念，但應理解，此等實施例並不意欲為限制性的。

雖然高電容電化學活性材料可改良電化學電池之電容，但此等材料中之許多者展現在電池組循環期間之實質體積改變，諸如，在鋰化期間之膨脹及在去鋰化期間之收縮。舉例而言，在 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 結構中，矽在至約4200 mAh/g之其理論電容之鋰化期間可膨脹400%之多。此量值之體積改變可造成內部電極結構之粉碎、與電極的電連接之失去

及電池之電容衰退。

在不受限於任何特定理論之情況下，咸信鋰化-去鋰化循環對應於高電容活性材料結構中之大的張應力，其造成此等結構及一般而言內部電極結構內的開裂及其他形式之機械損壞。結果，若此等結構大於此等材料之某些破裂極限(例如，對於矽，數百奈米)，則藉由高電容活性材料製造之電極可經歷活性材料之粉碎。此等機械破裂可導致在電極內的電連接之失去，且活性材料之部分可變得斷開連接且電化學閒置，從而導致電容衰退。額外問題可自高電容活性材料結構出現，從而當此等結構在鋰化期間膨脹及在去鋰化期間收縮時，損壞其固體電解質界面(SEI)層。SEI層可在形成循環後長時間內繼續破壞及自我修復，且藉由使總SEI層變厚、消耗鋰及電解質溶劑及其他原因而促成額外電容衰退。

提議新穎電極材料複合式結構，其包括含有高電容活性材料之多孔基底結構及囊封此等多孔基底結構之殼。殼經設計以在鋰化-去鋰化循環期間機械約束多孔基底。雖然殼允許鋰離子通過，但其防止電解質溶劑及/或其他電解質組分與高電容活性材料相互作用。因而，多孔基底結構通常不形成SEI層，且保持受到殼保護。實情為，SEI層可形成於殼之曝露至所有電解質組分的外表面上。即使高電容活性材料可在鋰化期間在殼內部膨脹，多孔基底結構之孔隙率亦可足以容納額外體積。一般而言，殼在多孔基底結構內及在多孔基底結構與可用以容納對應於高電容活性

材料之操作鋰化極限之高電容活性材料之膨脹的殼之間具有足夠的未佔據空間。此空間可來自多孔基底結構之小孔，且在某些實施例中，來自殼與基底結構之間的空隙。可利用之空間在鋰化期間經部分或完全佔據，且接著在去鋰化期間再次形成。在循環期間，可能存在殼內部(例如，在小孔與空隙之間)的可利用空間之某一重新分佈。

一實例之簡要描述可有助於提供對各種結構及功能特徵之更好理解。多孔基底結構可包括矽，而對應的殼可包括碳。可將二氧化矽作為起始物質或蝕刻矽粒子來形成多孔矽結構。接著在此等多孔矽結構上形成碳殼，從而導致電極材料複合式結構。此等複合式結構可在碳殼之形成期間整合至負電極內，使得將碳殼用於將複合式結構附著至傳導性基板。或者，此等複合式結構可在形成碳殼之後整合至負電極內，舉例而言，藉由將複合式結構與聚合物黏合劑一起混合成漿料且將漿料塗佈至傳導性基板上。在鋰化期間，矽在碳殼內部膨脹，但矽基底結構之孔隙率足以容納此膨脹。初始孔隙率可經選擇，使得當矽鋰化至其操作電容時，仍存在殼內部剩餘之某一孔隙率或(更一般來說)自由空間。應注意，操作電容並不始終對應於選定活性材料之理論電容。舉例而言，含有此等多孔矽結構之電極可僅鋰化至約1500 mAh/g與3000 mAh/g之間。在某些實施例中，殼可對複合式結構之總電容有影響。

返回至先前實例，當矽鋰化且膨脹時，其通常變得較軟。另一方面，當碳鋰化時，其變得較硬，且除了實質上

保留其初始體積之外，亦較能抵抗機械應力。因而，碳殼變得更能夠約束膨脹之矽基底結構，而較軟的經鋰化之矽更易於在殼內重新分佈且佔據可利用之自由空間。鋰化級別、孔隙率、殼厚度及其他參數可經選擇，使得殼在循環期間不被破壞或毀壞。在放電期間，矽收縮，且可在殼內部形成小孔及/或空隙。該程序接著在隨後循環期間重複，而不損壞碳殼。

雖然殼內部之高電容活性材料可在循環期間膨脹及收縮，但殼自身可保持相對完整。在某些實施例中，複合式結構或(更特定言之)殼在循環期間並不實質上改變其外部主要尺寸。在其他實施例中，複合式活性材料結構經歷對於整合至各種電極系統(諸如，黏合劑系統)內仍可接受之最小外部體積改變，而不超過黏合劑之彈性特性。黏合劑材料之可能實例包括基於聚偏二氟乙烯(PVDF)及/或聚丙烯酸(PAA)之黏合劑。在某些實施例中，複合式結構之主要尺寸可在循環期間改變小於約20%，或更特定言之，小於約10%。應注意，結構或殼之此等尺寸改變實質上小於囊封於殼中的高電容活性材料之對應改變。高電容活性材料之體積改變主要由多孔基底結構之小孔，且在某些實施例中由多孔基底結構與殼之間的空隙來容納。

雖然本文中藉由在電池充電期間經歷鋰化之參考電極(亦即，負電極)描述許多實施例，但應理解，此等電極材料複合式結構及方法亦可用於在電池放電期間鋰化之電極(亦即，正電極)。類似於在鋰化期間膨脹且可併入至多孔

基底結構內用於在負電極中使用之矽，許多正電極活性材料亦在鋰化期間經歷體積改變。此等正電極活性材料之實例包括鋰鈷氧化物、鎳鈷鋁氧化物、鎳鈷錳氧化物及一般熟習此項技術者已知之其他物。

圖1為根據某些實施例的電極材料複合式結構100之示意性橫截面表示。複合式結構100包括含有高電容活性材料之多孔基底結構120。特定言之，圖1說明遍及多孔基底結構120而分散之多個小孔130。多孔基底結構120囊封至殼140內，殼140經組態以在鋰化期間機械約束多孔基底結構120。在某些實施例中，殼140不經歷塑性變形，甚至當多孔基底結構120之高電容活性材料在循環期間擴大及收縮時亦如此。殼140可滲透鋰離子，且允許鋰離子多孔基底結構120之高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間行進穿過殼140。同時，殼140可經組態以實質上防止一或多種電解質溶劑與多孔基底結構120之高電容活性材料相互作用。因此，殼140可實質上不可滲透此等電解質溶劑。在此等情形下，SEI層形成於殼140之外部表面142上。

殼140之可滲透性及機械約束特性視其材料組合物、厚度、總尺寸及其他因素而定。殼140之厚度可變化，且可通常由平均厚度來表徵。在其他實施例中，厚度可貫穿整個殼實質上均勻。在某些實施例中，殼140之平均厚度處於約1奈米與100奈米之間，或更特定言之，處於約5奈米與25奈米之間。電極材料複合式結構100(或更特定言之，殼140之外部表面142)之總尺寸可由主要尺寸表徵。為了

此文獻之目的，電極材料複合式結構之主要尺寸為其最大總尺寸，如圖1中所示。總尺寸可在上端受到最大主要尺寸限制及/或在下端受到最小主要尺寸限制。較小的複合式結構可囊封非常小量的活性材料，且需要相對大的殼用於此目的。結果，此等結構可具有過大的外表面積/體積比，從而導致相對於高電容活性材料過多的殼材料。應注意，殼材料可對複合式結構之總鋰化電容有非常少的影響或無影響，且通常應將相對於多孔核心材料之量或(更特定言之)相對於高電容活性材料的殼材料之量最小化。另一方面，較大的結構可能難以使用各種電極製造技術(諸如，混合、塗佈及以下參看圖3進一步描述之處理)加以處理。另外，大的結構可超過殼及/或高電容活性材料之破裂極限，且導致在殼內部的高電容材料之機械劣化。殼之主要尺寸之增大通常使其更弱，且此因素可建立總尺寸之上限，對於含有較易於在鋰化期間膨脹之高電容活性材料的複合式結構及/或對於在較寬鋰化範圍執行的複合式結構尤其如此。

在同一電極中使用的多個結構之主要尺寸可變化，例如，類似於石墨或鋰鈷氧化物粒子之大小分佈。因此，電極材料複合式結構通常以平均主要尺寸來表徵。在某些實施例中，複合式結構之平均主要尺寸處於約50奈米與30微米之間，或更特定言之，處於約0.5微米與10微米之間。複合式結構可呈具有低縱橫比之粒子及/或具有高縱橫比(例如，大於約四)之棒、管或線的形式。

複合式電極結構之大小及其他特性可視形成多孔基底結構的高電容活性材料之組合物及形態而定。舉例而言，如與非晶矽相反的結晶矽可更可接受用於較小複合式結構。此外，複合式設計使使用比無囊封之情況下原本不可能使用之高電容活性材料大的高電容活性材料成為可能。舉例而言，當所有三個尺寸超過數百奈米時，實質上純矽結構可在鋰化循環期間超過其破裂極限且開始破裂。然而，本文中描述之一些含矽複合式結構可為1微米且甚至10微米之大，且在無複合式結構之破裂之情況下操作。在殼內的高電容活性材料之破裂為較不關注的問題，此係因為此等材料多孔且囊封於可防止活性材料之外部擴大且維持破裂之部分之間的電及機械連接之殼中。即使在循環期間發生一些破裂，殼亦防止活性材料之所得碎片變得與複合式結構之其餘部分電及機械分離。多孔基底結構之不同碎片之間的某一分離可為可能的，在該情況下，經由殼實現此等碎片之間的機械及電整合。

如上提到，多孔基底結構120包括一或多種高電容活性材料，諸如，矽、非晶矽、氧化矽、氮氧化矽、含錫材料(例如，錫、氧化錫、氧化鈦)、含硫材料及含鍺材料、各種金屬氮化物(例如， MgH_2)、矽化物、磷化物及氮化物。活性材料及其組合之其他實例包括：碳-矽組合(例如，塗佈碳之矽、塗佈矽之碳、摻雜有矽之碳、摻雜有碳之矽及包括碳及矽之合金)、碳-鍺組合(例如，塗佈碳之鍺、塗佈鍺之碳、摻雜有鍺之碳及摻雜有碳之鍺)及碳-錫組合(例

如，塗佈碳之錫、塗佈錫之碳、摻雜有錫之碳及摻雜有碳之錫)，及與氧化物混合之矽。通常將高電容活性材料定義為具有至少約 700 mAh/g 之理論鋰化電容的活性材料。在某些實施例中，活性層中的高電容活性材料之一部分相對於負活性材料之總量為至少約 50%，或至少約 75%，或至少約 80%，或至少約 85%，或至少約 90%。亦可使用此等材料之經摻雜的及非化學計量的變化。

多孔基底結構 120 可具有基於高電容活性材料之期望膨脹特性及目標鋰化級別(其有時稱作操作電容)選擇之初始孔隙率(在任何鋰化前)。在某些實施例中，高電容活性材料之操作電容可為其理論電容之至少約 50%，或更特定言之，理論電容之至少約 75%，或甚至理論電容之至少約 90%。當高電容活性材料鋰化且擴大時，此孔隙率將在循環期間改變。舉例而言，對於晶體矽的每矽原子之體積為約 0.02 nm^3 ，對於 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ -約 0.06 nm^3 ，對於 $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ -約 0.052 nm^3 ，對於 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ -約 0.067 nm^3 且對於 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ -約 0.082 nm^3 ，其中 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 為對應於約 4200 mAh/g 之電容的矽之理論鋰化極限。

多孔基底結構 120 通常當高電容活性材料鋰化時變得較不多孔，且當移除鋰時變得較多孔。在某些實施例中，多孔基底結構 120 保留某一孔隙率，甚至當將高電容活性材料充電至其操作電容(其通常小於其理論電容)時亦如此。舉例而言，當將高電容活性材料鋰化至可對應於其理論電容之至少約 50% 或至少約 75% 的其操作電容時，多孔基底

可具有至少約5%，或更特定言之至少約10%或甚至至少約25%之孔隙率。在特定實施例中，高電容活性材料包括矽，且將其充電至在約2000 mAh/g至3000 mAh/g之間的操作電容。多孔基底結構保留在此鋰化級別之某一孔隙率。在操作電容極限下之孔隙率可處於約5%與25%之間，或更特定言之，處於約10%與20%之間。用於含矽活性材料之特定電荷位準可為約2500 mAh/g或處於約3000 mAh/g。

多孔基底之小孔可互連(亦即，開放式電池結構)或分開(亦即，閉合式電池結構)。若多孔基底具有互連小孔，則孔徑需要足夠小以避免在殼之形成(例如，沈積)期間的小孔之實質填充。在某些實施例中，沈積速率足夠快，使得不存在用於小孔在其藉由殼材料有效「插塞」前填充之足夠時間。

在某些實施例中，多孔基底中的小孔之間的平均距離處於約1奈米與500奈米之間，或更特定言之，處於約10奈米與100奈米之間(至少對於初始多孔基底結構而言)。此平均距離判定由高電容活性材料在小孔之間形成之壁厚度。在某些實施例中，將此距離保持為低於破裂臨限值。然而，如上，當基底之甚至破裂之碎片保持電子連接至其他基底部分或連接至殼(若殼自身為電子傳導性)時，其可保持電化學活性。初始多孔基底結構之孔隙率或小孔之配置在初始循環後可改變且可貫穿其循環壽命繼續改變亦為可能的。在一些實施例中，平均孔徑處於約5奈米與2微米之間，或更明確而言，處於約20奈米與500奈米之間。在一

些配置中，平均孔徑大於小孔之間的平均距離。多孔基底結構之小孔可為閉合式小孔或開放式小孔。

殼140材料可經選擇以提供以上提到之機械及可滲透性特性。此等材料可為電化學活性及/或電化學惰性。殼材料之一些實例包括碳、鋰磷氧氮(LiPON)、氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、錫及錫合金、銅及銅合金。通常，殼材料就其組合物及/或形態而言與多孔基底結構材料不同。舉例而言，可將碳殼與中孔矽基底組合使用。在鋰化期間，碳殼可變得較硬，而內部矽中孔結構變得較軟。硬化之殼較好地約束膨脹矽，矽在鋰化後變得較軟，且可使矽填充其內部小孔，而非允許總體複合式結構膨脹。以上列出的殼材料中之一些可與習知電解質相容，且藉由此等電解質建立穩定的SEI層。

通常，殼實質上囊封每一多孔基底結構，而不實質上填充基底之小孔。然而，在某些實施例中，多個多孔基底結構可相互接觸，使得在此等接觸界面處不提供殼材料。此外，在某些實施例中，多孔基底結構可接觸傳導性基板，且不存在提供於彼界面處之殼材料。以下參看圖2A至圖2C進一步描述此等實施例。然而，與此等囊封方案無關，多孔基底結構受到保護免與電解質溶劑直接接觸。

對平矽薄膜之一些研究已量測到在鋰化後處於0.5 MPa與2 MPa之間的壓縮應力。針對個別奈米線量測此尚未可能，但在此範圍或更低範圍內，其係可能的，亦即，內多孔材料可施加於受約束的殼上之最大應力(假定在核心與

殼之間的界面處之孔隙率為零)可為大約 1.5 MPa 至 2.0 MPa。殼可經組態以容納此應力級別。通常，殼自一或多個硬材料製造。總體上，藉由提供穩固殼且具有在活性材料內之足夠孔隙率來達成在高電容活性材料內部之擴大及應變釋放。

在某些實施例中，殼 140 用以將電流傳導至多孔基底結構之高電容活性材料及自多孔基底結構之高電容活性材料傳導電流。因此，殼 140 可自傳導性材料製成。此外，殼 140 可能需要維持與多孔基底結構 120 之實質接觸，特別當高電容活性材料在去鋰化期間接觸時。在某些實施例中，在殼 140 與多孔基底結構 120 之間提供中間層 144 以維持黏著且防止多孔基底結構 120 與殼 140 之分層。然而，在多孔基底結構 120 與殼 140 之間的界面處之一些空隙之形成可為可接受的。中間層 144 可用以防止多孔基底結構材料(例如，高電容活性材料)與殼材料之間的反應及在界面處的不合需要之化合物(例如，碳化矽)之形成，當矽多孔基底與碳殼直接接觸時，可形成該化合物。用於中間層 144 的有用材料之實例包括傳導性黏合劑，諸如，PVDF 或其他傳導性聚合物。

在某些實施例中，同一殼可囊封多個多孔基底結構。特定言之，圖 2A 為根據某些實施例的具有由同一殼 240 囊封之多個多孔基底結構 220 的電極材料複合式結構 200 之橫截面圖之示意性表示。多孔基底結構 220 可經個別地囊封。舉例而言，多孔基底結構 220a 由殼材料充分包圍，且不接

觸電極材料複合式結構200之任一其他組分。一些多孔基底結構可相互觸碰，例如，多孔基底結構220c-220d。此等「觸碰」結構可具有其高電容活性材料之某一重疊(例如，形成接合體)。因而，在此等結構之間可存在直接的電子及離子路徑，在該情況下，電子及離子不必首先通過殼。

在某些實施例中，電極材料複合式結構200亦可包括傳導性基板242，且殼240可用以將多個多孔基底結構220機械附著至基板242，如圖2A中所示。另外，殼240可提供多個多孔基底結構220與基板242之間的電子連通，且允許鋰離子經由殼240轉移且到達多個多孔基底結構220。當基板存在時，某一多孔基底結構(如多孔基底結構220e及220f)可接觸基板242。特定言之，一些多孔基底結構可具有與基板242之直接電連通。在一些實施例中，殼240形成囊封多個多孔基底結構220之單體或連續層。在其他實施例中，使用聚合物黏合劑或並非電極材料複合式結構之部分的一些其他組分將多數電極材料複合式結構附著至基板。

通常，雖非必要，但基板自具有至少約 10^3 S/m、或更特定言之至少約 10^6 S/m或甚至至少約 10^7 S/m之傳導率的傳導性材料製成。合適的基板材料之實例包括銅、鈦、鋁、不鏽鋼、摻雜矽及其他材料。

在某些實施例中，所有或實質上所有多孔基底結構直接連接至傳導性基板(亦即，電流連接之基板)。有時，此等實例被稱作基板紮根多孔基底結構，或在更特定實施例

中，紮根多孔基底結構，亦即，當多孔基底結構在其形成及生長期間附著至基板時。基板紮根及紮根之結構之各種實例描述於2009年5月7日申請之題為「ELECTRODE INCLUDING NANOSTRUCTURES FOR RECHARGEABLE CELLS」的美國專利申請案第12/437,529號(代理人案號AMPRP001US)中，為了描述基板紮根及紮根之結構的目的，該申請案以引用的方式全部併入本文中。特定言之，基板紮根多孔基底結構為實體且傳導性地附著至基板之結構，基板可充當用於電極之集電器。基板紮根多孔基底結構可紮根於基板的在結構之分佈上的隨機位置處(隨機紮根)，或較佳地紮根於結構上之某一特定位置處(非隨機紮根)，如圖2B中所示。非隨機紮根之奈米結構之實例包括終端紮根之結構(圖2B中所示)、中間紮根之結構。終端紮根之結構較佳地在結構之終端或遠端處黏附至基板。此假定該等結構具有(一般而言)比結構之其他尺寸長的某一主要尺寸。

圖2B為根據某些實施例的具有多個基板紮根多孔基底結構252的電極材料複合式結構250之橫截面圖之示意性表示。展示每一多孔基底結構252藉由其端部中之一者附著至基板256。在多孔基底結構252與基板256之界面處可不存在殼材料。殼254可覆蓋多孔基底結構252之其餘表面，且在某些實施例中，覆蓋基板256之任何曝露的表面，亦即，在基板紮根多孔基底結構252之間。在某些實施例中，殼254用以將多孔基底結構252支撐於基板256上。因為多孔基底結構252具有與基板256之直接接觸，所以可將

電子傳導性較差之材料用於殼254。仍然，殼254應電子傳導以允許鋰離子經由殼254進入及離開基板紮根多孔基底結構252。

圖2C為根據某些實施例的具有形成於模板結構268上之多個多孔基底結構262的電極材料複合式結構260之橫截面圖之示意性表示。模板結構268可用於提供多孔基底結構262與基板266之間的機械支撐及/或電子連通。模板之一些實例包括奈米絲、奈米管、粒子及薄膜。在某些實施例中，模板為矽化物奈米線，更特定言之，紮根於傳導性基板之矽化物奈米線。模板之各種實例描述於2011年3月2日申請之題為「TEMPLATE ELECTRODE STRUCTURES FOR DEPOSITING ACTIVE MATERIALS」的美國專利申請案第13/039,031號(代理人案號AMPRP012US)及2011年5月24日申請之題為「MULTIDIMENSIONAL ELECTROCHEMICALLY ACTIVE STRUCTURES FOR BATTERY ELECTRODES」的美國專利申請案第13/114,413號(代理人案號AMPRP014US)中，為了所有目的，該等申請案被以引用的方式全部併入本文中。

以上描述之複合式結構可用於製造鋰離子電極及電池組，如進一步在以下圖5A至圖5B之上下文中所描述。在某些實施例中，除了以上描述之複合式結構之外，電極亦包括一傳導性基板，其使用聚合黏合劑材料支撐複合式結構。結構在傳導性基板上形成一電極層。在某些實施例中，電極層具有至少約50微米之厚度。在同樣的或其他實

施例中，電極層具有小於約25%之孔隙率。

多孔基底結構可藉由以下描述之各種技術形成。一般而言，此等技術可分群成自頂向下型及自底向上型。自頂向下技術涉及自(例如)初始固體結構移除某一材料以形成多孔基底結構。此等技術包括(但不限於)SiO_x還原、電化學蝕刻及化學蝕刻。自底向上技術可開始於基板不含有高電容活性材料或含有有限量的高電容活性材料，及自彼基板向上建置多孔基底結構或將多孔基底結構建置於彼基板上。此等方法包括(但不限於)化學氣相沈積(CVD)、物理氣相沈積(PVD)、聚結、電沈積及燒結。用於確保基底結構多孔的技術之實例包括(但不限於)電漿氫化、電化學鋰化/去鋰化、離子植入、氣體插入、經由在Si熔融混合物中之音波處理之空蝕及溶膠凝膠合成。

圖3為根據某些實施例的對應於用於製造鋰離子電池組電極之方法300的程序流程圖。方法300可開始於在操作302期間形成包括一或多個高電容活性材料之多孔基底結構。在一實施例中，藉由在小於約900°C之溫度下還原氧化矽(諸如，煙霧狀二氧化矽)形成含有矽之多孔基底。可使用某些還原催化劑(諸如，鎂(Mg)或氯化鉀(KCl)、氯化鋰(LiCl)及氯化鈣(CaCl₂)之溶液)在較低溫度(諸如，在處於約500°C與約700°C之間的溫度下)下還原矽。此允許在不密化之情況下保留二氧化矽之原始多孔基底結構。另外，可調諧用於此等催化劑之處理條件(例如，壓力、溫度、環境條件及還原比)以藉由控制氧之移除來增大或減

小孔隙率。在其他實施例中，藉由蝕刻矽結構形成含有矽之多孔基底。

亦可使用金屬輔助蝕刻產生具有定義之孔隙率的奈米線及/或奈米粒子。舉例而言，可使用亦含有硝酸銀(例如，具有約0.01 M與約0.05 M之間的濃度)的基於氟化氫(HF)之蝕刻溶液(例如，具有約5 M之HF之濃度)來蝕刻高度p摻雜晶圓或其他矽結構。銀離子在矽表面上成核，且以電化學方式驅動蝕刻製程(腐蝕)。可在約25°C與約50°C之間的溫度下執行此製程。視在矽中摻雜的p型之等級、蝕刻時間、溫度及/或其他製程參數(諸如，蝕刻劑溶液及催化劑之濃度、pH值及在電化學蝕刻之情況下施加之電壓及/或電流)而定，蝕刻製程可產生具有(例如)在約30%與90%之間的孔隙率之奈米線。藉由電化學蝕刻製程產生之一些奈米線實例展示於在圖10A至圖10D中呈現之SEM及TEM影像中。更特定言之，圖10C說明蝕刻達約1小時之矽奈米線，而圖10D說明蝕刻達約2小時之矽奈米線。已發現，電化學蝕刻常導致多孔矽結構。

在某些實施例中，在蝕刻製程期間將陽極電位施加至矽。晶圓摻雜類型及量及蝕刻持續時間可影響所得結構之孔隙率。藉由(例如)在球磨機或其他合適工具中碾碎高縱橫比結構(例如，奈米線)，可使較低縱橫比結構(例如，奈米粒子)自高縱橫比結構形成。

為了製造含有矽之多孔基底結構，起始物質可為具有受控孔隙率的二氧化矽結構，諸如，在冶金級矽製造中作為

副產物生成之煙霧狀二氧化矽。可在此等製程中調整載氣之濃度及/或其他製程條件以達成二氧化矽結構之所要孔隙率。可藉由使用具有額外矽前驅物或具有還原劑/蝕刻劑之流體化反應器來控制二氧化矽結構之大小。接著使用先前提到的還原路徑中之一者將此等多孔基底結構還原至多孔矽基底。

在某些實施例中，自熔融物結晶冶金級矽。所得矽之孔隙率可受到在結晶期間的各種條件控制。在一配置中，使用一或多個音波處理技術處理熔融矽以引入併入至結晶內的氣泡。在另一配置中，藉由調整固體之淬滅或冷卻速率來調整孔隙率。此外，可使用諸如氫(H_2)、碘(I_2)、六氟化硫(SF_6)及溴(Br_2)之還原氣體藉由使矽中的一些成合金及移除矽中的一些來控制孔隙率，此係因為其形成氣相矽化物且如同氣相蝕刻劑而作用。

在另一實施例中，使用液體矽烷前驅物、低溫熱處理及/或雷射解聚合形成多孔矽結構。在一實例中，矽烷可為甲苯中之電紡絲(electrospun)，且接著經聚合及加熱以形成非晶矽纖維。其他實例包括CVD氫化、蝕刻及溶膠凝膠技術。

在又一實施例中，使用聚結及/或互連技術形成多孔矽結構。製程可開始於使用以上描述的處理技術(例如，氣相反應、還原之矽及其他者)中之一者形成奈米級矽粒子。用於形成初始粒子之前驅物及處理氣體可包括三氯矽烷、四氯化矽、單矽烷、矽化錳及/或碘。此初始操作可

產生直徑處於約100奈米與600奈米之間的非晶矽粒子。此等初始粒子可具有如受其合成條件控制的其自身之某一內部孔隙率，但可能並不具有所要孔隙率以允許藉由囊封之有效抑制。

製程繼續奈米級粒子之聚結，諸如，在流體化合成腔室或浴中。流體化合成腔室或浴將建立奈米粒子之懸浮液，且該等粒子將自由地相互黏附-亦即，聚結。叢集大小將視滯留時間、流動速率、粒子密度、溫度及處理氣體濃度而定。此操作可形成直徑為數微米之叢集。在某些實施例中，原始奈米級粒子在合成懸浮液內鬆散地互連，直至其達到所要的中間/巨粒子大小，及在某些實施例中，可將其與漂浮於反應器中之其他較小粒子分開之所要的重量。可按達成原始奈米級奈米粒子間之足夠的內部間距以建立小孔及有效的中間/巨粒子內部孔隙率以允許一旦聚結物由約束外層囊封且接著經鋰化時用於擴大之空間的方式控制此「自裝填」。在某些實施例中，製造過程可涉及多孔核心及/或殼之預先鋰化。舉例而言，具有多孔矽核心之活性材料結構可經預先鋰化至至少約500 mAh/g，或更特定言之，至至少約1000 mAh/g，或甚至至至少約1500 mAh/g。

返回圖3，方法300繼續在操作304期間在多孔基底結構之外部表面上形成殼。在某些實施例中，此操作涉及含碳材料之化學氣相沈積(CVD)，例如，在含矽多孔基底結構上。在其他實施例中，形成殼涉及(例如)在含矽多孔基底

結構上碳化聚合物前驅物。用於形成殼以囊封多孔基底結構的技術之一些實例涉及CVD、溶膠凝膠技術、前驅物聚合物之碳化、藉由固體聚合物電解質塗佈或碳之物理氣相沈積(PVD)。

方法300可繼續進行在可選操作306期間將複合式結構與聚合黏合劑及其他材料混合以形成漿料且將漿料塗佈至傳導性基板上，且接著在可選操作308期間使漿料乾燥。以下描述呈現基於漿料之沈積技術的額外細節。在其他實施例中，電極材料複合式結構可在於操作302期間形成多孔基底結構的同時及/或於操作304期間在多孔基底結構上形成殼的同時附著至基板。舉例而言，多孔基底結構可為基板紮根結構，如下所解釋。在同樣的或其他實施例中，可首先將多孔基底結構定位至基板上，但未必附著至基板。稍後，可藉由在多孔基底結構上形成殼來提供附著。

最終漿料混合通常含有電極活性層之所有材料，例如，複合式結構、黏合劑及傳導性添加劑及溶劑。使用黏合劑將活性材料及傳導劑固持於基板上。通常，黏合劑之量處於基於固體含量(亦即，不包括溶劑)的活性層之約2重量百分比與25重量百分比之間。

視使用的黏合劑之種類而定，溶劑可為水性或非水性。「非水黏合劑」之一些實例包括聚(四氟乙烯)(PTFE)、聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、丙烯腈-丁二烯共聚物(NBR)或羧甲基纖維素(CMC)、聚丙烯酸及聚氧化乙烯，及其組合。舉例而言，可使用溶解於N-甲

基-2-吡咯啉酮(NMP)中之10至20重量百分比PVDF。作為另一實例，可使用使用1至10重量百分比之聚四氟乙烯(PTFE)及1至15重量百分比之羧甲基纖維素(CMC)之組合黏合劑。另一實例為聚丙烯腈(PAN)。

「水性黏合劑」之實例包括羧甲基纖維素及聚(丙烯酸)及/或丙烯腈-丁二烯共聚物乳膠。水性黏合劑之一特定實例為聚丙烯醯胺與下列共聚物中之至少一者組合：羧化苯乙烯-丁二烯共聚物及苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。聚丙烯醯胺對此共聚物之比率可處於約0.2:1至約1:1之間(基於乾重)。在另一特定實例中，水性黏合劑可包括羧酸酯單體及甲基丙烯腈單體。在另一特定實例中，黏合劑可包括含氟聚合物及金屬螯合化合物。可自諸如以下之氟化單體聚合含氟聚合物：氟乙烯(VF)、偏二氟乙烯(VdF)、四氟乙烯(TFE)、三氟乙烯(TrFE)、三氟氯乙烯(CTFE)、氟化乙烯醚、氟化丙烯酸烷酯/甲基丙烯酸酯、具有3-10個碳原子之全氟烯烴、全氟C1-C8烷基乙烯及氟化間二氧雜環戊烯。金屬螯合化合物可呈具有電子對受體金屬離子(諸如，鈦及鋅離子)之雜環的形式，電子對受體金屬離子由配位鍵附著至至少兩個電子對供體非金屬離子(諸如，N、O及S)。

溶劑種類及量可經選擇以在沈積製程期間達成所要黏度。傳導劑可能需要單獨的分散操作，其將通常藉由將某一黏合劑與傳導劑預先混合且接著使所得混合物通過分散系統(諸如，球磨機或高剪切混合器)來執行。在某些實施

例中，操作需要數小時，且可週期性地測試混合物(例如，使用亥格曼(Hegman)規)以判定未分散的傳導劑粒子之存在。一般而言，傳導劑粒子之大小處於約10 μm 與100 μm 之間。若粒徑不大於活性材料層之厚度的約50%，則尤其有用。若粒子過大，則其可干擾漿料沈積製程且影響層之均勻性及其電屬性。

接著可將剩餘組分添加至漿料。在此時刻不包括溶劑的漿料之調配物(亦即，固體含量)通常代表所得活性層。通常，藉由添加適合於供沈積系統使用之溶劑來調整漿料之黏度。對於許多製程，5,000 cP至40,000 cP之漿料黏度係適當的。當達到所要黏度時，將漿料塗佈至集電器上且藉由乾燥移除溶劑，例如，在操作308期間。乾燥活性層之典型的重量密度可處於約0.001 g/cm^2 與0.030 g/cm^2 之間(不包括基板)。

可使用集電器之移動腹板執行塗佈。舉例而言，可使用具有約10 μm 至30 μm 之厚度及約10 cm至500 cm之寬度的銅、鎳或不鏽鋼箔之腹板。可藉由漿料將腹板片塗於兩側上。每一片可稍後用作電化學電池中之電極。該腹板可用於集電器中。片之間的未塗佈之間隙可用於電池組接線端子之附接。或者，可將連續塗層塗覆於腹板(集電器)之一或兩側上。

經塗佈且乾燥之集電器通常經壓縮以達成電極層之所要密度。可使用經組態以保持某一壓力或提供某一間隙之一組輥進行壓縮。可將該等輥加熱至約攝氏60度與攝氏120

度之間。此外，可將經塗佈之集電器預加熱至約攝氏60度與攝氏120度之間，從而使活性材料層更易經受均勻壓縮。可將電極壓緊至約50 μm 至300 μm 之間的總厚度(包括活性層及集電器兩者)。通常，經壓縮之電極之孔隙率處於約20%與50%之間，更特定言之，處於約30%與40%之間。最後，將經壓縮的經塗佈之集電器切割至所要寬度及長度。可在切割之前或之後將電池組接線端子附接至集電器。

圖4為根據某些實施例的使用本文中描述之電極的部分組裝之電化學電池之平面圖。該電池具有一正電極活性層502，其展示覆蓋正集電器503之主要部分。該電池亦具有一負電極活性層504，其展示覆蓋負集電器505之主要部分。在正電極活性層502與負電極活性層504之間的為分離器506。

在一實施例中，負電極活性層504稍比正電極活性層502大以確保藉由負活性層504之活性材料截獲自正電極活性層502釋放之鋰離子。在一實施例中，負活性層504在一或多個方向上延伸超出正活性層502至少約0.25 mm與5 mm之間。在一更特定實施例中，負層在一或多個方向上延伸超出正層約1 mm與2 mm之間。在某些實施例中，分離器506之邊緣延伸超出至少負活性層504之外邊緣以提供負電極與其他電池組件之完全電子絕緣。

圖5為根據某些實施例的使用本文中描述之電極的部分組裝之電化學電池之電極堆疊500之橫截面圖。存在一正

集電器503，其在一側上具有一正電極活性層502a且在相對側上具有一正電極活性層502b。存在一負集電器505，其在一側上具有一負電極活性層504a且在相對側上具有一負電極活性層504b。在正電極活性層502a與負電極活性層504a之間存在一分離器506a。分離器506用以維持正電極活性層502a與負電極活性層504a之間的機械分離，且充當海綿狀物以獲取稍後將添加之電解質(未圖示)。其上不存在活性材料的集電器503、505之端部可用於連接至電池之適當端子(未圖示)。

電極層502a、504a、集電器503、505與分離器506a一起可被認為形成一個電化學電池單元。圖5中展示之完全堆疊500包括電極層502b、504b及額外分離器506b。可在鄰近電池之間共用集電器503、505。當重複此等堆疊時，結果為具有比單一電池單元之電容大的電容之電池或電池組。

製造具有大的電容之電池組或電池之另一方式為製造一個非常大的電池單元且將其捲進自身之上以製造多個堆疊。圖6A中之橫截面示意性說明展示可將電極與兩個分離器片捲繞在一起以形成電池組或電池(有時被稱作卷式電池600)之長度及窄度。卷式電池經成形及定大小以適合於彎曲(常為圓柱形)罩602之內部尺寸。卷式電池600具有一正電極606及一負電極604。電極之間的空白空間為分離器片。可將卷式電池插入至罩602內。在一些實施例中，卷式電池600在中心可具有一心軸608，其建立初始捲繞直徑

且防止內部卷圈佔據中心軸向區域。心軸608可由傳導性材料製成，且在一些實施例中，其可為電池接線端子之一部分。圖6B展示具有分別自正集電器(未圖示)及負集電器(未圖示)延伸之正短小突出部612及負短小突出部614的卷式電池600之透視圖。該等短小突出部可焊接至集電器。

電極之長度及寬度視電池之總尺寸及活性層及集電器之厚度而定。舉例而言，具有18 mm直徑及65 mm長度之習知18650電池可具有處於約300 mm與1000 mm長之間的電極。對應於較低速率/較高電容應用之較短電極較厚，且具有較少卷圈。

圓柱形設計可用於一些鋰離子電池，尤其當電極可在循環期間膨脹且因此對外殼施加壓力時。使用儘可能薄同時仍能夠維持電池上之足夠壓力(具有良好安全裕度)的圓柱形外殼係有用的。可類似地捲繞稜柱形(平)電池，但其罩可為可撓性，使得其可沿著較長側彎曲以適應內部壓力。此外，壓力在電池之不同部分內可不相同，且可使稜柱形電池之角落為空。通常應避免在鋰離子電池內之空凹穴，此係因為在電極膨脹期間，電極傾向於被不均勻地推動至此等凹穴內。此外，電解質可聚集於空凹穴中，且在電極之間留下乾燥區，從而負面影響電極之間的鋰離子輸送。然而，對於某些應用(諸如，由矩形外觀尺寸指定之應用)，稜柱形電池係適當的。在一些實施例中，稜柱形電池使用成堆疊之矩形電極及分離器片以避免在捲繞式稜柱形電池之情況下遇到的困難中的一些。

圖7說明捲繞式稜柱形卷式電池700之俯視圖。卷式電池700包括一正電極704及一負電極706。電極之間的空白空間為分離器片。卷式電池700圍封在矩形稜柱形罩702中。與圖6A及圖6B中展示之圓柱形卷式電池不同，稜柱形卷式電池之捲繞開始於在卷式電池之中間的平延伸段。在一實施例中，卷式電池可在卷式電池之中間包括一心軸(未圖示)，電極及分離器捲繞於該心軸上。

圖8A說明包括複數個電池(801a、801b、801c、801d及801e)的堆疊式電池之橫截面，每一電池具有一正電極(例如，803a、803b)、一正集電器(例如，802)、一負電極(例如，805a、805b)、一負集電器(例如，804)及在該等電極之間的一分離器(例如，806a、806b)。每一集電器由鄰近電池共用。堆疊電池之一優勢為，該堆疊可按幾乎任何形狀製造，其特別適合於稜柱形電池。集電器短小突出部通常自該堆疊延伸，且引入至電池組接線端子。圖8B展示包括複數個電池的堆疊式電池之透視圖。

一旦如上所述配置該等電極，即用電解質填充電池組。鋰離子電池中之電解質可為液體、固體或凝膠。具有固體電解質之鋰離子電池亦稱作鋰聚合物電池。

典型的液體電解質包括一或多種溶劑及一或多種鹽，其中之至少一者包括鋰。在第一充電循環(有時被稱作形成循環)期間，電解質中之有機溶劑可部分在負電極表面上分解以形成固體電解質相界層(SEI層)。相界通常電絕緣但可傳導電子，從而允許鋰離子通過。相界亦防止在稍後充

電子循環中的電解質之分解。

適合於一些鋰離子電池的非水溶劑之一些實例包括下列各者：環狀碳酸酯(例如，碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丙酯(PC)、碳酸伸丁酯(BC)及碳酸乙烯基伸乙酯(VEC))、內酯(例如， γ -丁內酯(GBL)、 γ -戊內酯(GVL)及 α -當歸內酯(AGL))、直鏈碳酸酯(例如，碳酸二甲酯(DMC)、甲基乙基碳酸酯(MEC)、碳酸二乙酯(DEC)、甲基丙基碳酸酯(MPC)、碳酸二丙酯(DPC)、甲基丁基碳酸酯(NBC)及碳酸二丁酯(DBC))、醚(例如，四氫呋喃(THF)、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷(DME)、1,2-二乙氧乙烷及1,2-二丁氧乙烷)、亞硝酸酯(例如，乙腈及己二腈)直鏈酯(例如，丙酸甲酯、特戊酸甲酯、特戊酸丁酯及特戊酸辛酯)、醯胺(例如，二甲基甲醯胺)、有機磷酸酯(例如，磷酸三甲酯及磷酸三辛酯)及含有S=O基團之有機化合物(例如，二甲砜及二乙烯砜)，及其組合。

可按組合使用非水液體溶劑。組合之實例包括以下組合：環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯、環狀碳酸酯-內酯、環狀碳酸酯-內酯-直鏈碳酸酯、環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-內酯、環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-醚，及環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-直鏈酯。在一實施例中，可將環狀碳酸酯與直鏈酯組合。此外，可將環狀碳酸酯與內酯及直鏈酯組合。在一特定實施例中，環狀碳酸酯對直鏈酯之比率處於按體積計約1:9至10:0、較佳地2:8至7:3之間。

用於液體電解質之鹽可包括下列各者中之一或多者：

LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiCF₃SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(iso-C₃F₇)₃、LiPF₅(iso-C₃F₇)、具有環烷基之鋰鹽(例如，(CF₂)₂(SO₂)_{2x}Li及(CF₂)₃(SO₂)_{2x}Li)，及其組合。常見組合包括LiPF₆與LiBF₄、LiPF₆與LiN(CF₃SO₂)₂、LiBF₄與LiN(CF₃SO₂)₂。

在一實施例中，在液體非水溶劑(或溶劑之組合)中的鹽之總濃度為至少約0.3 M；在一更特定實施例中，鹽濃度為至少約0.7 M。濃度上限可受到溶解限度驅動，或可不大於約2.5 M；在一更特定實施例中，不大於約1.5 M。

在無分離器之情況下通常使用固體電解質，此係因為其自身充當分離器。其電絕緣、傳導電子且電化學穩定。在固體電解質組態中，使用含鋰鹽(其可與對於以上描述之液體電解質電池相同)，但與溶解於有機溶劑中不同，將其保持於固體聚合物複合物中。固體聚合物電解質之實例可為離子傳導聚合物，該等離子傳導聚合物自含有具有可用於供電解質鹽之鋰離子在傳導期間附著至且在其間移動的未共電子對之原子的單體製備，諸如，聚偏二氟乙烯(PVDF)或其衍生物之氯化物或共聚物、聚(氯三氟乙烯)、聚(乙烯-氯三氟-乙烯)或聚(氟化乙烯-丙烯)、聚氧化乙烯(PEO)及甲醛鍵聯之PEO、與三官能胺基甲酸酯交聯之PEO-PPO-PEO、聚(雙(甲氧基-乙氧基-乙氧化物))-磷氮烯(MEEP)、與雙官能胺基甲酸酯交聯之三醇型PEO、聚((寡聚)氧化乙烯)甲基丙烯酸酯-共-鹼金屬甲基丙烯酸酯、聚

丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PNMA)、聚甲基丙烯腈(PMAN)、聚矽氧烷及其共聚物及衍生物、基於丙烯酸酯之聚合物、其他類似無溶劑聚合物、經縮合或交聯以形成不同聚合物的前述聚合物之組合及前述聚合物中之任一者之物理混合物。其他傳導性較差之聚合物可與以上聚合物組合使用以改良薄層壓物之強度，該等傳導性較差之聚合物包括：聚酯(PET)、聚丙烯(PP)、聚苯二甲酸乙二酯(PEN)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚碳酸酯(PC)、聚苯硫醚(PPS)及聚四氟乙烯(PTFE)。

圖9說明根據一實施例的捲繞式圓柱形電池之橫截面圖。卷式電池包括一螺旋捲繞式正電極902、一負電極904及分離器906之兩個薄片。將卷式電池插入至電池罩916內，且使用蓋918及密封墊920密封電池。在一些情況下，蓋918或罩916包括安全器件。舉例而言，可使用安全通氣孔或衝開閥以在過多壓力累積於電池組中時爆開。又，正熱係數(PTC)器件可併入至蓋918之傳導路徑內以減少在電池遭遇短路時可能導致之損壞。蓋918之外部表面可用作正端子，而電池罩916之外部表面可充當負端子。在一替代實施例中，顛倒電池組之極性，且蓋918之外部表面用作負端子，而電池罩916之外部表面充當正端子。短小突出部908及910可用以建立正及負電極與對應端子之間的連接。可插入適當絕緣密封墊914及912以防止內部短路之可能性。舉例而言，可將Kapton™薄膜用於內部絕緣。在製造期間，可將蓋918壓扁至罩916以便密封電池。然而，在

此操作前，添加電解質(未圖示)以填充卷式電池之多孔空間。

對於鋰離子電池，通常需要硬質罩，而可將鋰聚合物電池裝填至可撓性、箔型(聚合物層壓物)罩內。可選擇各種材料用於罩。對於鋰離子電池，Ti-6-4、其他Ti合金、Al、Al合金及300系列不鏽鋼可適合於正傳導性罩部分及端蓋，且商用純Ti、Ti合金、Cu、Al、Al合金、Ni、Pb及不鏽鋼可適合於負傳導性罩部分及端蓋。

可形成電池組(cell pack或battery pack)或為電池組之部分的鋰離子電池組包括一或多個鋰離子電化學電池，每一電池含有電化學活性材料。除了電池之外，鋰離子電池組亦可包括一功率管理電路以控制多個電池間的功率平衡、控制充電及放電參數、確保安全(熱及電逸散)及其他目的。個別電池可相互串聯及/或並聯連接以形成具有適當電壓、功率及其他特性之電池。

雖然已為了理解之清晰性之目的而詳細地描述了前述概念，但應顯而易見，可在隨附申請專利範圍之範疇內實踐某些改變及修改。應注意，存在實施製程、系統及裝置之許多替代方式。因此，應將本發明之實施例視為說明性，而非限制性的。

【圖式簡單說明】

圖1為根據某些實施例的電極材料複合式結構之橫截面圖之示意性表示。

圖2A為根據某些實施例的具有由同一殼囊封之多個多孔

基底結構的電極材料複合式結構之橫截面圖之示意性表示。

圖2B為根據某些實施例的具有多個基板紮根多孔基底結構的電極材料複合式結構之橫截面圖之示意性表示。

圖2C為根據某些實施例的具有形成於模板結構上之多個多孔基底結構的電極材料複合式結構之橫截面圖之示意性表示。

圖3為根據某些實施例的對應於製造含有電極材料複合式結構之電極之方法之程序流程圖。

圖4為根據某些實施例的說明性電極配置之頂部示意圖。

圖5為根據某些實施例的說明性電極配置之側面示意圖。

圖6A至圖6B為根據某些實施例的圓捲繞式電池之頂部示意圖及透視示意圖。

圖7為根據某些實施例的稜柱形捲繞式電池之頂部示意圖。

圖8A至圖8B為根據某些實施例的電極堆疊之頂部示意圖及透視示意圖。

圖9為根據實施例的電化學電池之示意性橫截面圖。

圖10A至圖10D為藉由電化學蝕刻製程產生的矽奈米線之掃描電子顯微術(SEM)及透射電子顯微術(TEM)影像。

【主要元件符號說明】

100 電極材料複合式結構

120	多孔基底結構
130	小孔
140	殼
142	殼之外部表面
144	中間層
200	電極材料複合式結構
220	多孔基底結構
220a	多孔基底結構
220b	多孔基底結構
220c	多孔基底結構
220d	多孔基底結構
220e	多孔基底結構
220f	多孔基底結構
240	殼
242	基板
250	電極材料複合式結構
252	多孔基底結構
254	殼
256	基板
260	電極材料複合式結構
262	多孔基底結構
266	基板
268	模板結構
300	用於製造鋰離子電池組電極之方法

500	電極堆疊
502	正電極活性層
502a	正電極活性層
502b	正電極活性層
503	正集電器
504	負電極活性層
504a	負電極活性層
504b	負電極活性層
505	負集電器
506	分離器
506a	分離器
506b	分離器
600	卷式電池
602	罩
604	負電極
606	正電極
608	心軸
612	正短小突出部
614	負短小突出部
700	卷式電池
702	矩形稜柱形罩
704	正電極
706	負電極
801a	電池

801b	電池
801c	電池
801d	電池
801e	電池
802	正集電器
803a	正電極
803b	正電極
804	負集電器
805a	負電極
805b	負電極
806a	分離器
806b	分離器
902	螺旋捲繞式正電極
904	負電極
906	分離器
908	短小突出部
910	短小突出部
912	絕緣密封墊
914	絕緣密封墊
916	電池罩
918	蓋
920	密封墊

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：|00138361|

※申請日：|00.10.21|

※IPC 分類：H01M

4/13

(2006.01)

10/25

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含限制於殼中之高電容多孔活性材料之複合式結構

COMPOSITE STRUCTURES CONTAINING HIGH CAPACITY

POROUS ACTIVE MATERIALS CONSTRAINED IN SHELLS

二、中文發明摘要：

提供新穎電極材料複合式結構，其含有形成至多孔基底結構內之高電容活性材料。該等結構亦包括囊封此等多孔基底結構之殼。在該活性材料之鋰化期間，該殼機械約束該多孔基底結構。該殼允許鋰離子通過，但防止電解質溶劑與該囊封之活性材料相互作用。在某些實施例中，該殼含有碳，而該多孔基底結構含有矽。雖然矽傾向於在鋰化期間膨脹，但該基底結構之孔隙率及/或在該殼內部之空隙空間有助於容納該殼內之此額外體積，而不將其破壞或實質上增大該複合式結構之總體大小。此允許將該等複合式結構整合至各種類型之電池組電極內及使高電容活性材料循環，而不損壞該等電極之內部結構及使電池組之循環特性劣化。

三、英文發明摘要：

Provided are novel electrode material composite structures containing high capacity active materials formed into porous base structures. The structures also include shells that encapsulate these porous base structures. During lithiation of the active material, the shell mechanically constrains the porous base structure. The shell allows lithium ions to pass through but prevents electrolyte solvents from interacting with the encapsulated active material. In certain embodiments, the shell contains carbon, while the porous base structure contains silicon. Although silicon tends to swell during lithiation, the porosity of the base structure and/or void spaces inside the shell helps to accommodate this additional volume within the shell without breaking it or substantially increasing the overall size of the composite structure. This allows integration of the composite structures into various types of battery electrodes and cycling high capacity active materials without damaging the electrodes' internal structures and deteriorating cycling characteristics of batteries.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於在一鋰離子電池之一電極中使用之電極材料複合式結構，其包含：
 - 一多孔基底結構，其包含一高電容活性材料；及
 - 一殼，其囊封該多孔基底結構，該殼機械約束該多孔基底結構，且允許鋰離子在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間通過該殼，同時實質上防止一或多種電解質溶劑與囊封於該殼內之該高電容活性材料相互作用，其中該多孔基底結構之一孔隙率在該高電容活性材料之鋰化期間減小，且在該高電容活性材料之去鋰化期間增大。
2. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該電極材料複合式結構為一負電極材料。
3. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該高電容活性材料包含選自由以下各物組成之群的一或多種材料：結晶矽、非晶矽、氧化矽、氮氧化矽、含錫材料、含硫材料及含鍺材料。
4. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該殼包含選自由以下各物組成之群的一或多種材料：碳、鋰磷氧氮(LiPON)、氧化鈦、氧化矽、氧化鋁、錫、銅、錫合金及銅合金。
5. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該多孔基底結構在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間之任一時刻維持至少某一孔隙率。

6. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中當該高電容活性材料鋰化至其理論鋰化電容之至少約75%時，該多孔基底結構保留至少約10%之一孔隙率。
7. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該殼在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間實質上不經歷塑性變形。
8. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該電極材料複合式結構包含額外多孔基底結構，且其中該殼囊封一個以上多孔基底結構。
9. 如請求項8之電極材料複合式結構，其中至少兩個多孔基底結構在該電極材料複合式結構內相互接觸。
10. 如請求項8之電極材料複合式結構，其中該殼電整合該多孔基底結構及該等額外多孔基底結構。
11. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該電極材料複合式結構具有在約50奈米與30微米之間的一平均主要尺寸。
12. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該殼具有在約1奈米與100奈米之間的一平均厚度。
13. 如請求項1之電極材料複合式結構，其進一步包含定位於該多孔基底結構與該殼之間的一中間層。
14. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該高電容活性材料包含矽，且該殼包含碳。
15. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該殼包含不存在於該多孔基底結構中之至少一材料。

16. 如請求項1之電極材料複合式結構，其中該多孔基底結構對該殼之一體積比為至少約十。
17. 一種電極，其包含：
- 一電化學活性複合式結構，其包含：
 - 一多孔基底結構，其包含一高電容活性材料；及
 - 一殼，其囊封該多孔基底結構，該殼機械約束該多孔基底結構，且允許鋰離子在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間通過該殼，同時實質上防止一或多種電解質溶劑與囊封於該殼內之該高電容活性材料相互作用，
 - 其中該多孔基底結構之一孔隙率在該高電容活性材料之鋰化期間減小，且在該高電容活性材料之去鋰化期間增大；及
 - 一傳導性基板，其支撐該電化學活性複合式結構且維持與該電化學活性複合式結構之該多孔基底結構之該高電容活性材料的電子連通。
18. 如請求項17之電極，其進一步包含一黏合劑材料，該黏合劑材料支撐在該傳導性基板上之該電化學活性複合式結構。
19. 如請求項17之電極，其中該殼將該電化學活性複合式結構附著至該傳導性基板。
20. 如請求項19之電極，其中該殼與形成於該傳導性基板之一表面上的一殼材料之一層形成一整體。
21. 如請求項17之電極，其中該多孔基底結構與該傳導性基

板直接接觸。

22. 如請求項21之電極，其中該多孔基底結構為紮根至該傳導性基板之基板。

23. 如請求項22之電極，其中該多孔基底結構紮根至該傳導性基板而生長。

24. 一種鋰離子電池，其包含：

一負電極，其包含一電化學活性複合式結構，該電化學活性複合式結構包含：

一多孔基底結構，其包含一高電容活性材料；及

一殼，其囊封該多孔基底結構，該殼機械約束該多孔基底結構，且允許鋰離子在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間通過該殼，同時實質上防止一或多種電解質溶劑與囊封於該殼內之該高電容活性材料相互作用，

其中該多孔基底結構之一孔隙率在該高電容活性材料之鋰化期間減小，且在該高電容活性材料之去鋰化期間增大；

一正電極；及

一電解質，其提供該負電極與該正電極之間的離子連通，且包含該等鋰離子。

25. 如請求項24之鋰離子電池，其中該一或多種電解質溶劑係選自由以下各物組成之群：一碳酸鹽、一亞硝酸鹽、一酯、一醃胺及一磷酸鹽，且其中該殼實質上不可滲透該一或多種電解質溶劑。

26. 如請求項24之鋰離子電池，其中該殼在該殼之一外表面上形成一SEI層，該殼之該外表面由該殼與該多孔基底結構分開。

27. 一種製造用於在一鋰離子電池中使用的一電極之方法，該方法包含：

提供包含一高電容活性材料之多孔基底結構；及

在該等多孔基底結構上形成一或多個殼以囊封該等多孔基底結構之該高電容活性材料，該一或多個殼機械約束該多孔基底結構，且允許鋰離子在該高電容活性材料之鋰化及去鋰化期間通過該一或多個殼，同時實質上防止一或多種電解質溶劑與囊封於該一或多個殼內之該高電容活性材料相互作用，

其中該多孔基底結構之一孔隙率在該高電容活性材料之鋰化期間減小，且在該高電容活性材料之去鋰化期間增大。

28. 如請求項27之方法，其進一步包含：

在一黏合劑中混合囊封於該一或多個殼中之該等多孔基底結構以形成一漿料；及

將該漿料塗佈至一傳導性基板上。

29. 如請求項27之方法，其中形成該一或多個殼包含將該等多孔基底結構附著至一傳導性基板。

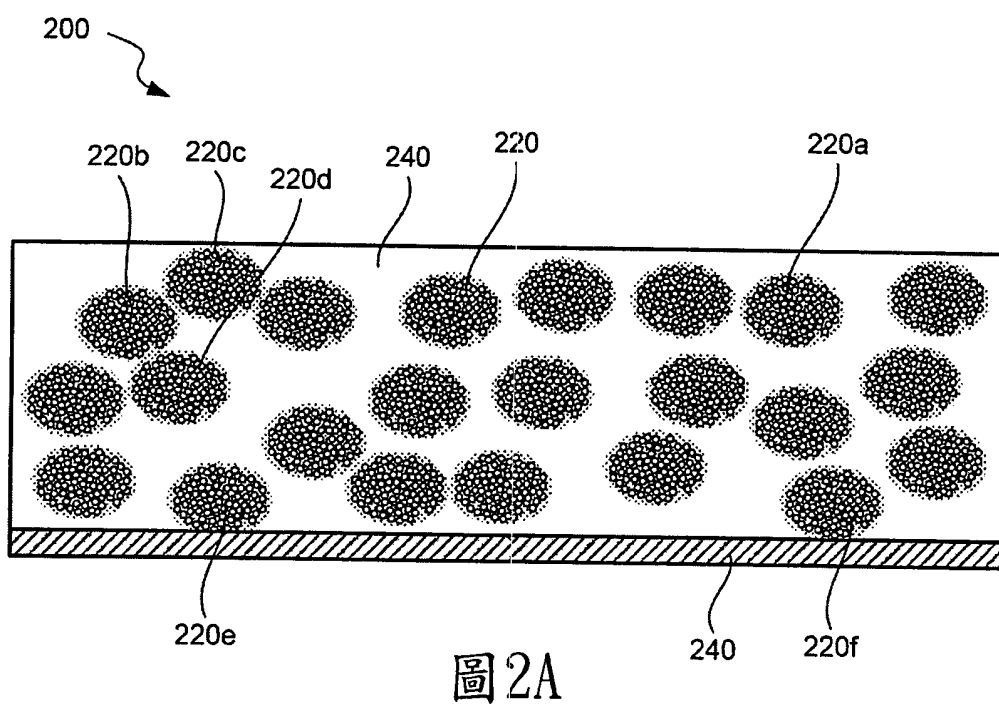
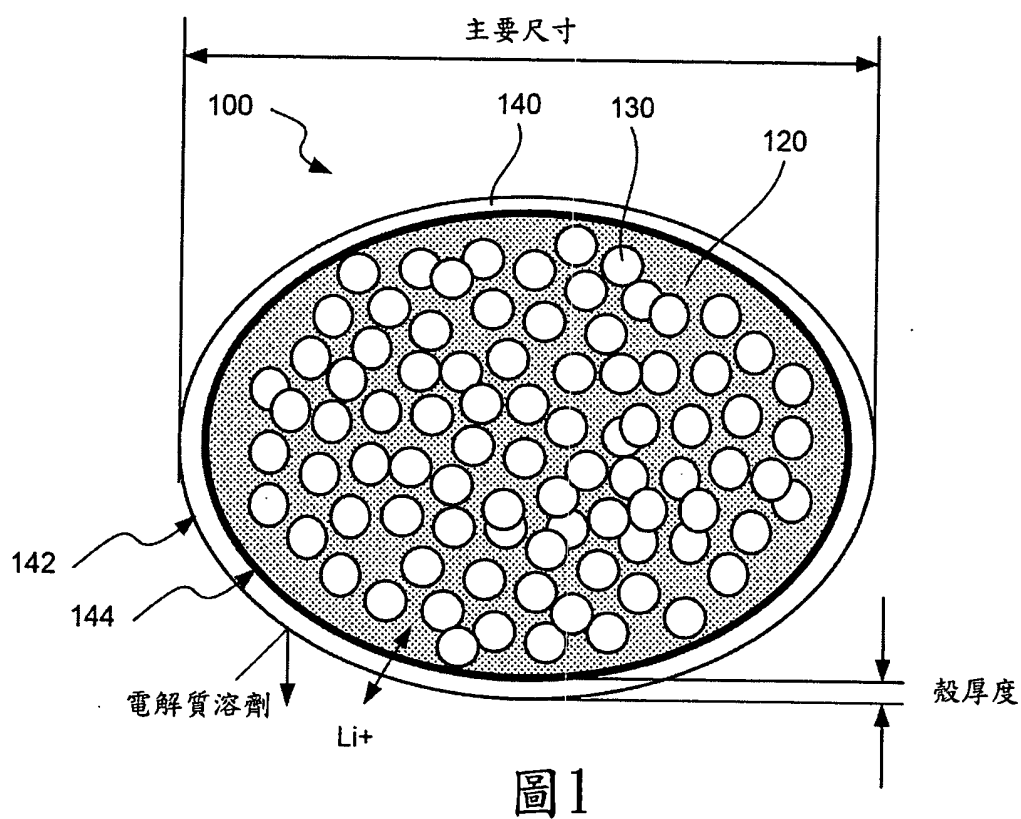
30. 如請求項27之方法，其中將該等多孔基底結構提供於一傳導性基板上。

31. 如請求項30之方法，其中該一或多個殼之一部分在該傳

導性基板上形成一層。

32. 如請求項27之方法，其進一步包含在提供該等多孔基底結構前，藉由在小於約700°C之一溫度下還原煙霧狀二氧化矽來形成該等多孔基底結構。
33. 如請求項27之製造該電極之方法，其進一步包含在提供該等多孔基底結構前，藉由蝕刻矽結構來形成該等多孔基底結構。
34. 如請求項27之製造該電極之方法，其進一步包含在提供該等多孔基底結構前，自冶金級矽形成該等多孔基底結構。
35. 如請求項27之製造該電極之方法，其中形成該一或多個殼包含化學氣相沈積一含碳材料於該等多孔基底結構上。
36. 如請求項27之製造該電極之方法，其中形成該一或多個殼包含碳化一聚合物前驅物。

八、圖式：



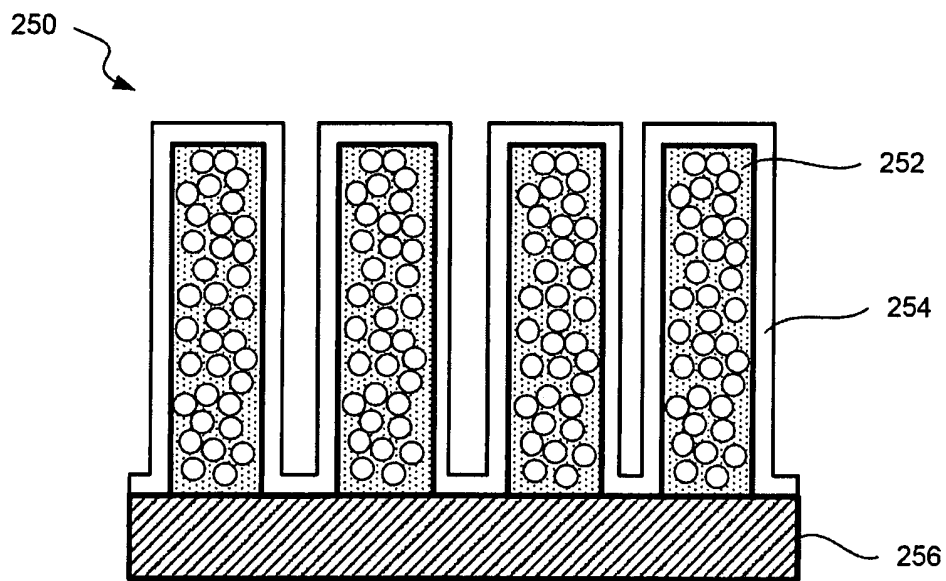


圖 2B

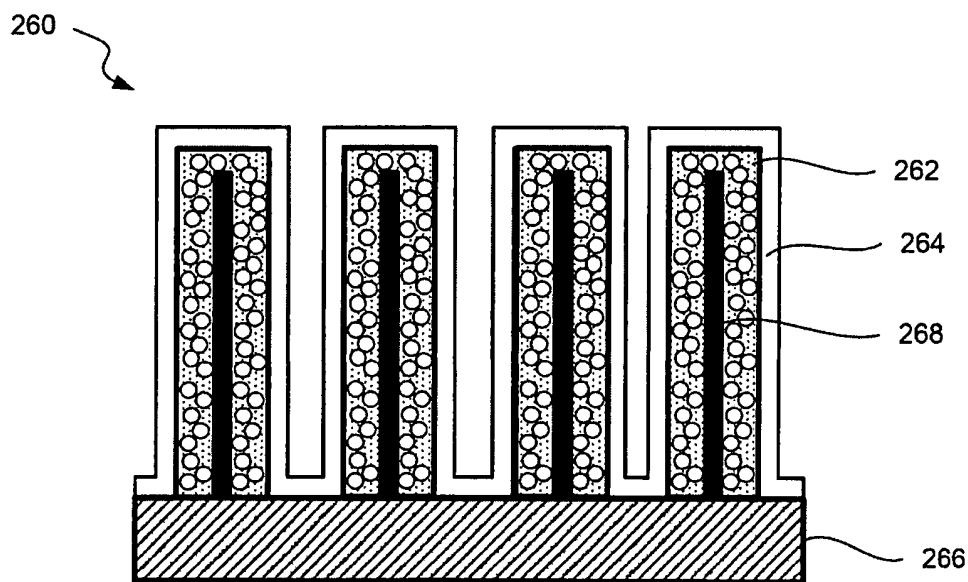


圖 2C

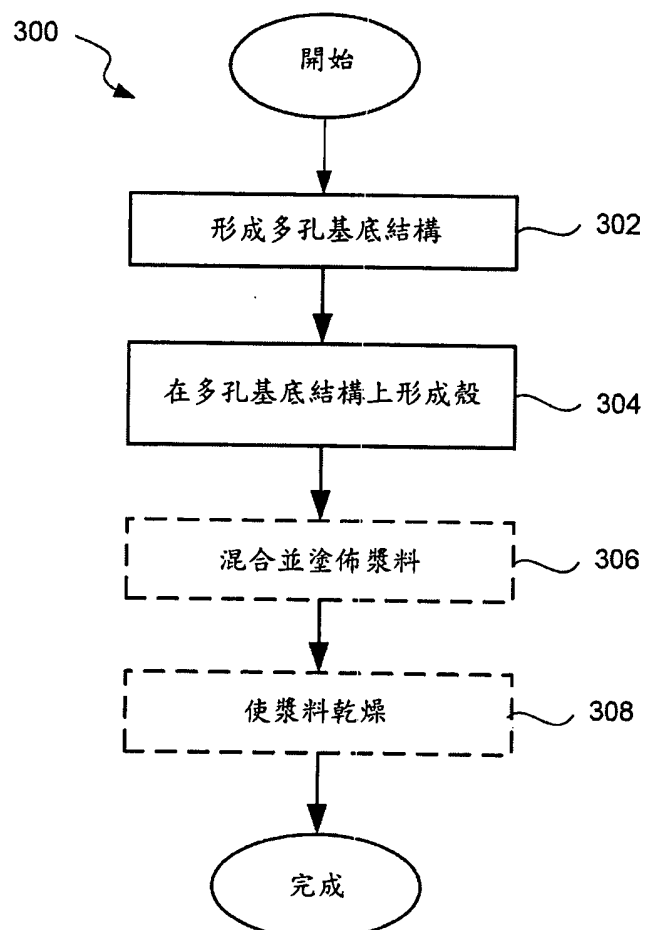


圖3

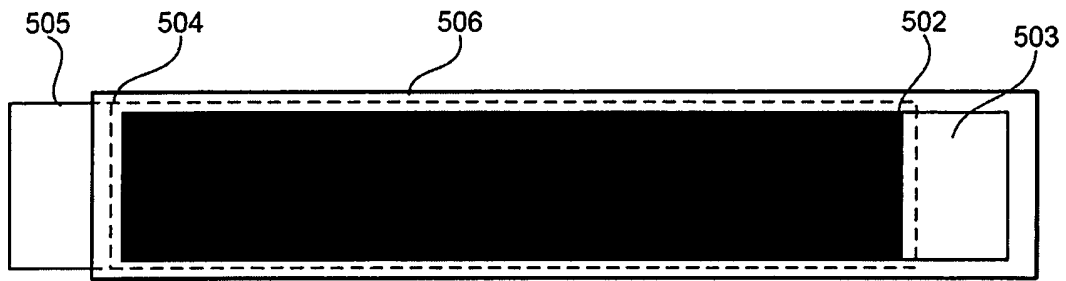


圖4

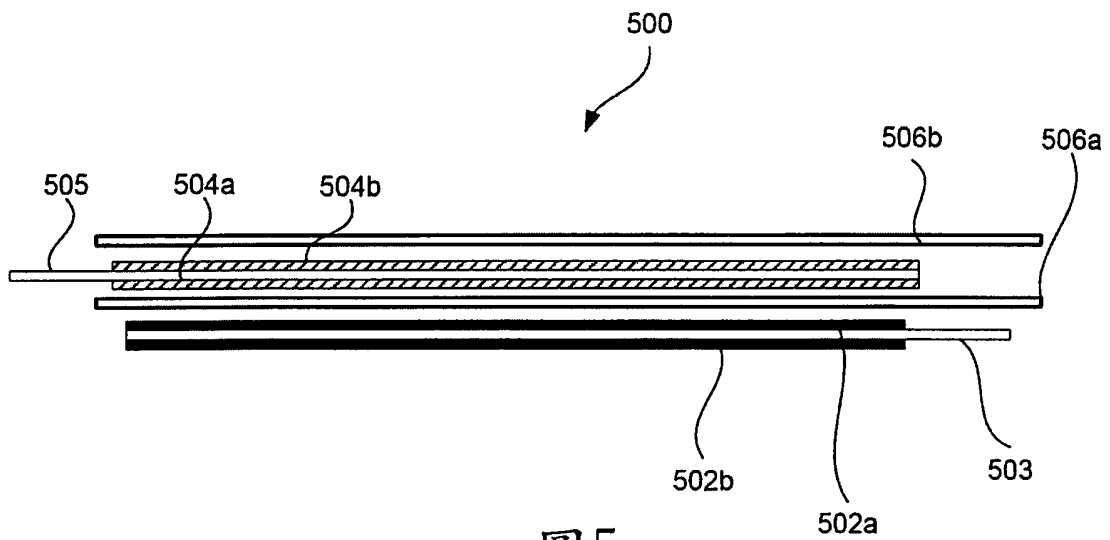


圖5

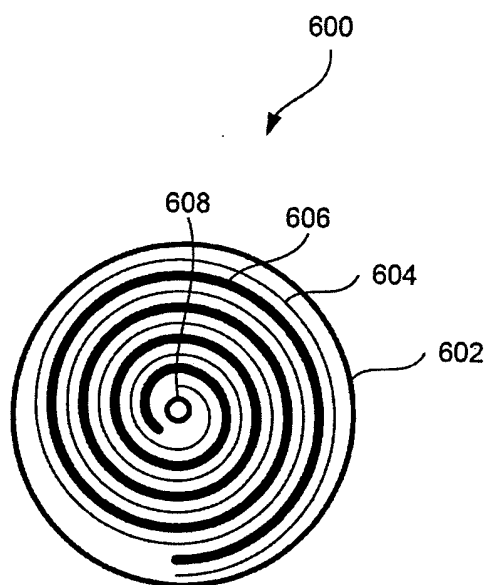


圖 6A

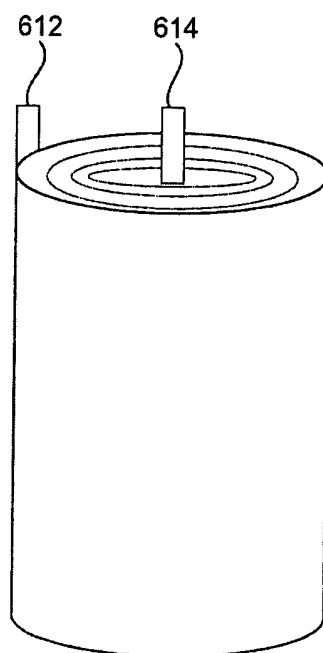


圖 6B

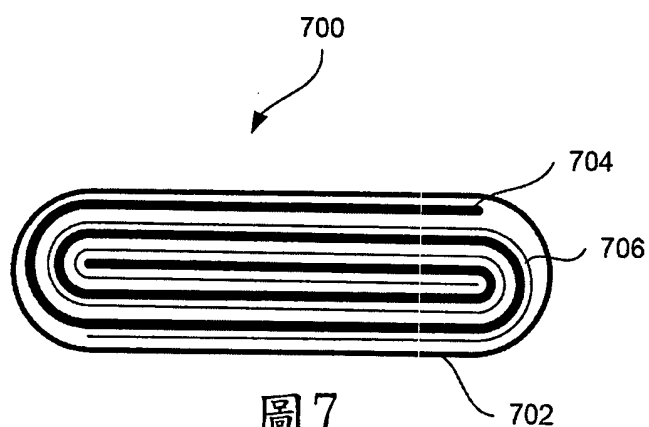


圖 7

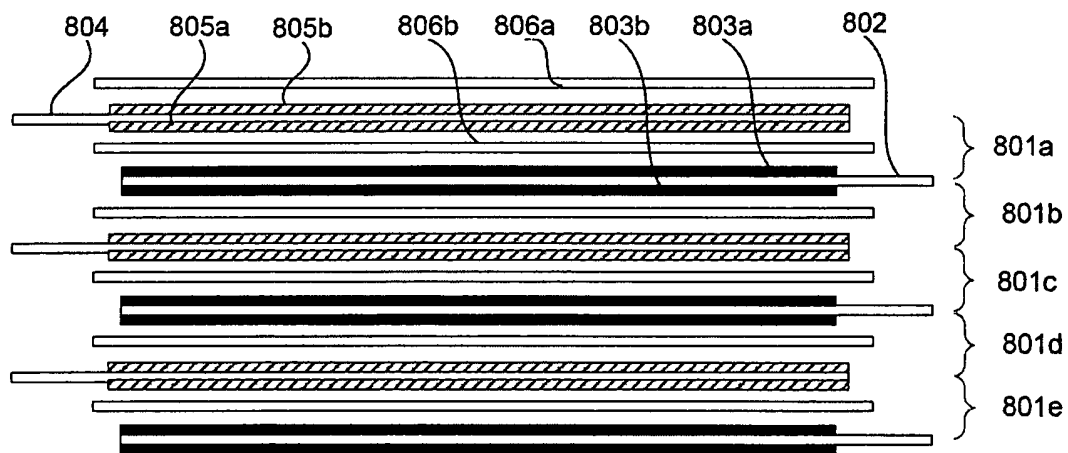


圖 8A

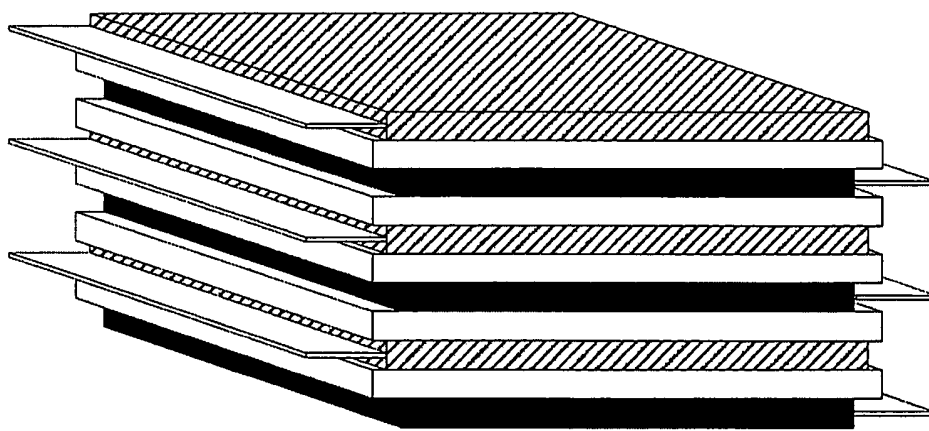


圖 8B

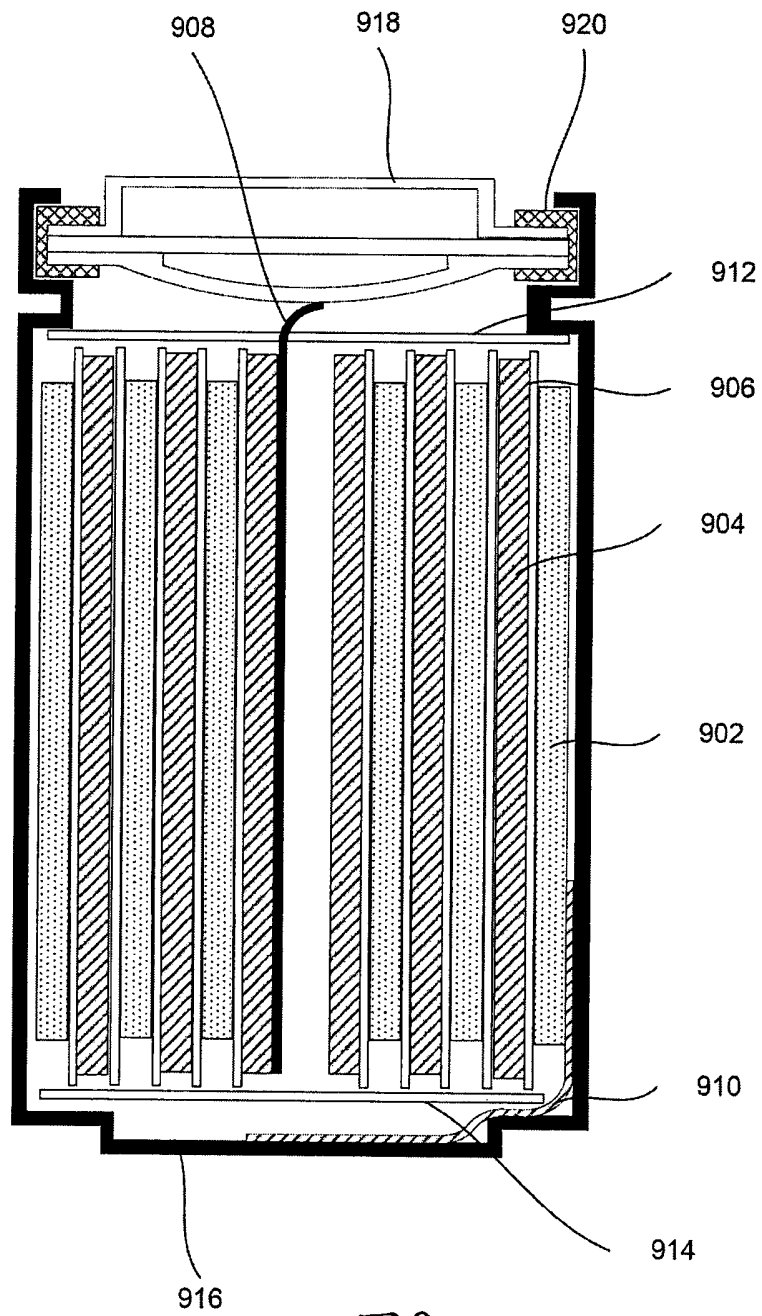


圖9

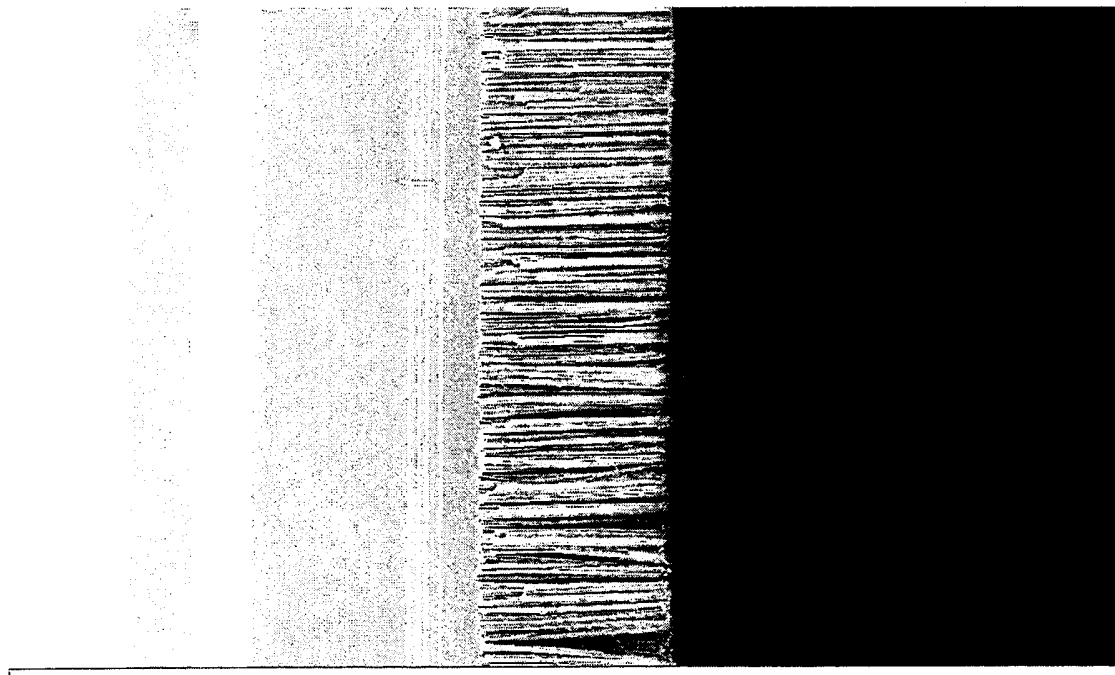


圖10A

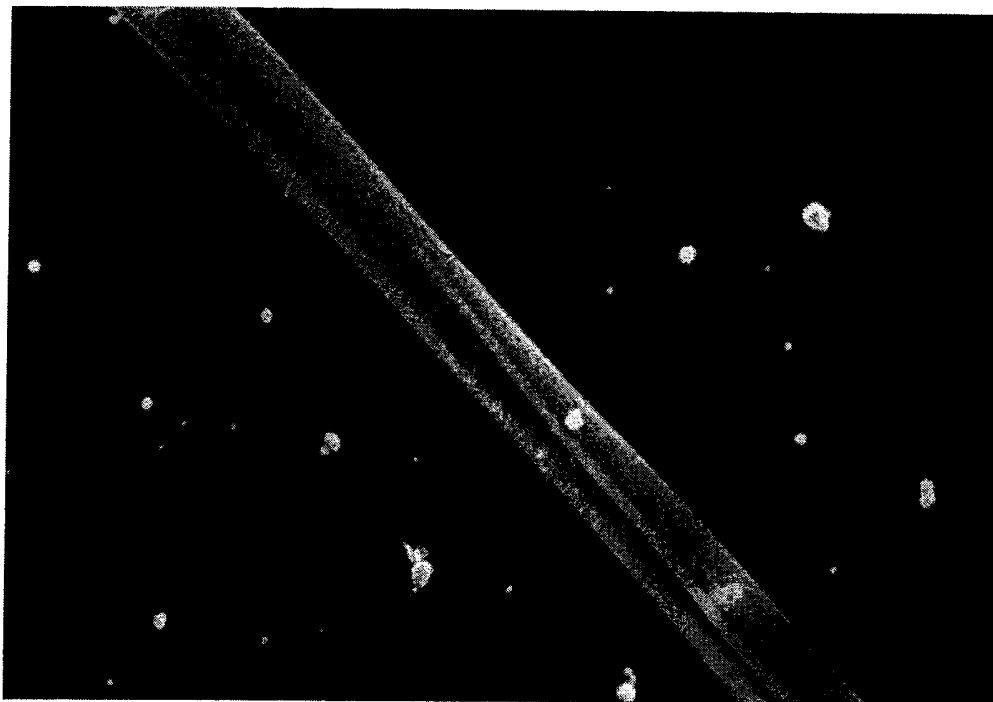


圖10B

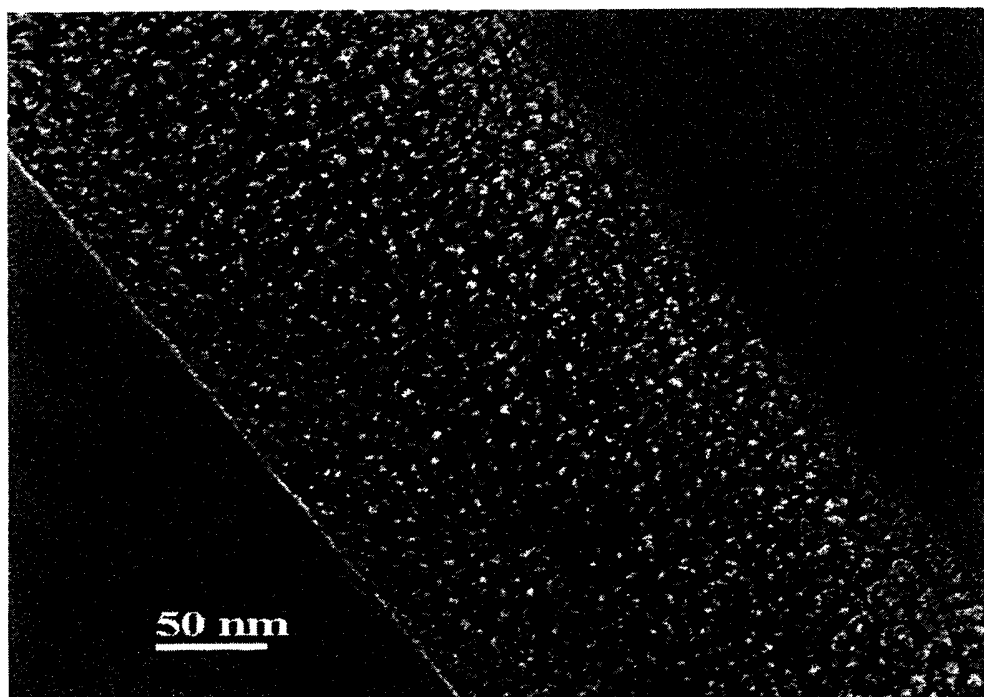


圖 10C

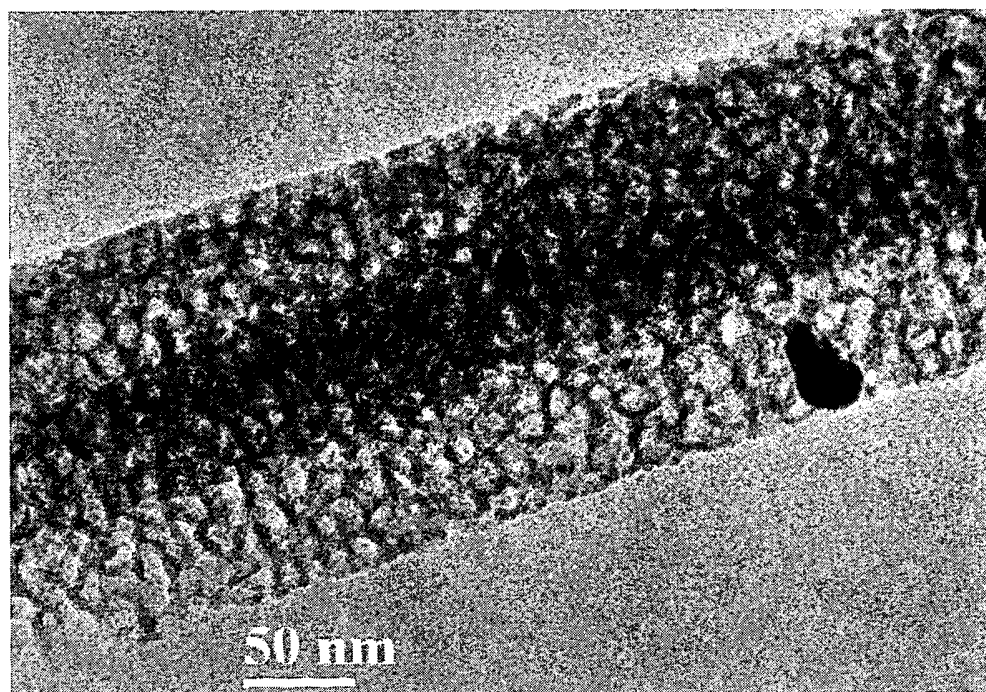


圖 10D

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	電極材料複合式結構
120	多孔基底結構
130	小孔
140	殼
142	殼之外部表面
144	中間層

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)