201707263

(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 201707263 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：105112309 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 04 月 20 日

(51)Int. Cl.： *H01M4/58 (2010.01)*

(30)優先權：2015/04/28 歐洲專利局 15165431.6

2015/09/14 世界智慧財產權組織 PCT/EP2015/070973

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

(72)發明人：普特　史堤安 PUT, STIJN (BE)；凡吉尼克登　德克 VAN GENECHTEN, DIRK (BE)；布迪爾　珍沙巴史汀 BRIDEL, JEAN-SEBASTIEN (FR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有　申請專利範圍項數：16 項　圖式數：0　　共 21 頁

(54)名稱

用於鋰離子電池組之陽極中的複合物粉末、用於製造複合物粉末的方法、及鋰離子電池組

COMPOSITE POWDER FOR USE IN AN ANODE OF A LITHIUM ION BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING A COMPOSITE POWDER AND LITHIUM ION BATTERY

(57)摘要

一種用於作為一鋰離子電池組之一陽極中的電化學活性材料之複合物粉末，據此該複合物粉末之粒子包含一碳基基質材料及內嵌於此基質材料中之矽粒子，據此該等矽粒子及該基質材料具有一介面，其中在此介面有 Si-C 化學鍵結存在。

Composite powder for use as electrochemically active material in an anode of a lithium ion battery, whereby the particles of the composite powder comprise a carbon-based matrix material and silicon particles embedded in this matrix material, whereby the silicon particles and the matrix material have an interface, characterized in that at this interface there are Si-C chemical bonds present.

201707263

發明摘要

※申請案號：105112309

※申請日：105 年 04 月 20 日　　※IPC 分類：　H01M 4/58 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於鋰離子電池組之陽極中的複合物粉末、用於製造複合物粉末的方法、及鋰離子電池組

Composite powder for use in an anode of a lithium ion battery, method for manufacturing a composite powder and lithium ion battery

【中文】

一種用於作為一鋰離子電池組之一陽極中的電化學活性材料之複合物粉末，據此該複合物粉末之粒子包含一碳基基質材料及內嵌於此基質材料中之矽粒子，據此該等矽粒子及該基質材料具有一介面，其中在此介面有 Si-C 化學鍵結存在。

【英文】

Composite powder for use as electrochemically active material in an anode of a lithium ion battery, whereby the particles of the composite powder comprise a carbon-based matrix material and silicon particles embedded in this matrix material, whereby the silicon particles and the matrix material have an interface, characterized in that at this interface there are Si-C chemical bonds present.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於鋰離子電池組之陽極中的複合物粉末、用於製造複合物粉末的方法、及鋰離子電池組

Composite powder for use in an anode of a lithium ion battery, method for manufacturing a composite powder and lithium ion battery

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種用於鋰離子電池組(lithium ion battery)之陽極的複合物粉末、用於製造此一複合物粉末的方法、及包含此一複合物粉末的鋰離子電池組。

【先前技術】

[0002] 鋰離子(Li-ion)電池組係目前效能最佳的電池組，且已經成為攜帶型電子裝置的標準。此外，這些電池組已經進入其他工業（例如汽車及電子儲存器）並迅速獲得好評。此類電池組的賦能優點是一結合了良好電力效能的高能量密度。

[0003] 一鋰離子電池組(Li-ion battery)一般含有數個所謂的鋰離子電池(cell)，該等鋰離子電池進而含有一正（陰極）電極、一負（陽極）電極及一浸沒於一電解液中的分隔件。攜帶型應用最常使用的鋰離子電池之開發係使用電化學活性材料，例如用於陰極的鋰鈷氧化物或鋰鈷鎳

錳氧化物、及用於陽極的一天然或人造石墨。

[0004] 已知影響電池組之效能（且具體而言電池組之能量密度）的重要限制性因素之一者係陽極中的活性材料。因此，為改善能量密度，過去幾十年間研究開發了基於例如錫、鋁、及矽之較新的電化學活性材料，此等開發大部分係基於在使用期間的在該活性材料中之鋰結合(incorporation)期間將該活性材料與鋰形成合金之原理。

[0005] 看起來矽是最好的候選者，因為可得到 4200 mAh/g 或 2200 mAh/cm^3 的理論容量，且這些容量遠大於石墨(372 mAh/g)之容量而且也遠大於其他候選者之容量。

[0006] 應注意，在本文件通篇中，意欲以矽表示零價狀態中之 Si 元素。用語「Si」將用以表示 Si 元素，無論其氧化狀態（零價或經氧化）。

[0007] 然而，在陽極中使用矽基(silicon-based)電化學活性材料有一缺點，即在充電期間矽基電化學活性材料之巨大體積膨脹，當鋰離子在陽極之活性材料中經完全結合（例如，藉由合金）時，體積膨脹可高達 300%，此程序常稱為鋰化。在鋰結合期間矽基材料的巨大體積膨脹可誘發矽中的應力，這可進而導致矽材料之機械性劣化。

[0008] 矽電化學活性材料之重複機械性劣化在鋰離子電池充電及放電期間週期性地重複發生，可使一電池組之壽命降低到無法接受的程度。

[0009] 為試圖減輕矽之體積改變的有害效應，許多

研究報告顯示藉由將該矽材料縮小成次微米或奈米大小之矽粒子（一般具有小於 500 nm，且較佳地小於 150 nm 之平均大小），且將此等用作電化學活性材料可顯示一可行的解決方案。

[0010] 為適應該體積改變，通常使用複合物粒子(composite particle)，其中該等矽粒子係與一基質(matrix)材料（通常碳基材料(carbon based material)，但亦可能係矽基合金(silicon-based alloy)或 SiO_x 且 $0<x\leq 2$）混合。在本發明中，僅考慮具有碳作為基質材料之複合物。

[0011] 再者，矽的一負面效應係陽極上可能會形成一厚的 SEI（Solid-Electrolyte Interface，固體電解質介面）。SEI 係電解液與鋰的一複雜反應產物，而因此導致鋰在電化學反應的可用性之損失，並因此導致一不良的循環效能（其係每次充電-放電循環之容量損失）。一厚的 SEI 可能進一步增加一電池組之電阻，而藉此限制可達成之充電及放電倍率。

[0012] 原則上，SEI 形成是一種自終止程序(self-terminating process)，該自終結程序在「鈍化層(passivation layer)」一形成於矽表面上即停止。然而，由於矽的體積膨脹，矽跟 SEI 兩者都可在放電（鋰化）及充電（脫鋰）期間損壞，從而釋出新的矽表面並且導致開始新的 SEI 形成。

[0013] 在所屬技術領域中，以上鋰化/脫鋰機制通常係藉由所謂庫倫效率來量化，庫倫效率係定義為放電期間

從一電池組所移去的能量相較於充電期間所使用的能量間的比例（針對一充電-放電循環以%表示）。因而大多數針對矽基陽極材料的研究著重在改善該庫倫效率。

[0014] 目前製作此等矽基複合物之方法係基於在電極膏調配物(electrode paste formulation)製備期間混合個別成分（例如，矽及碳或一所設想基質材料之前驅物），或藉由一另外的複合物製造步驟，該步驟則是經由將矽及主體材料(host material)乾磨/混合來實施（可能接著進行一燒製步驟）或經由將矽及主體材料濕磨/混合來實施（接著藉由移除液體介質且接著進行一可能的燒製步驟）。

[0015] 儘管負電極及其中所含之電化學活性材料的技術領域有所進步，仍需要更好的、有能力進一步最佳化鋰離子電池組之效能的電極。具體而言，對大部份應用來說，具有經改善之容量及庫倫效率(coulombic efficiency)的負電極係所欲的。

【發明內容】

[0016] 因此，本發明關於一種在一鋰離子電池組之一陽極中用作為電化學活性材料之複合物粉末，據此該複合物粉末之粒子包含一碳基基質材料(carbon-based matrix material)、及內嵌於此基質材料中之矽粒子，據此該等矽粒子及該基質材料具有一介面，其中在此介面有 Si-C 化學鍵結存在。

[0017] 根據本發明之複合物具有比傳統粉末更佳之循環效能。不受理論所拘限，發明人相信矽-碳化學鍵結改善了矽粒子與碳基質材料間之連結的機械強度，使得在矽粒子與基質材料之間介面上的應力（例如，與電池組使用期間矽之膨脹及收縮相關聯者）較不會導致矽粒子從基質材料中分離。這進而讓鋰離子能夠從基質更好地轉移至矽，且反之亦然。此外，之後就會有較少矽表面可用於形成 SEI。

[0018] 注意到，如果內嵌於碳或者碳前驅物中的矽在傳統複合物粉末的製造期間過度加熱，一般為相當程度地超過 1000℃，甚或 1100℃，碳化矽形成可能發生在傳統複合物粉末中。

[0019] 然而，這實際上將不會導致有限、表面的(superficial)化學 Si-C 鍵結之形成（此在本發明中已顯示為有益的），而是將矽完全轉化為碳化矽，沒有留下矽以作用為陽極活性材料。再者，在此等情況中所形成的是結晶碳化矽，其被本發明人視為非所欲的。

[0020] 因此，在一較佳實施例中，該介面不含結晶碳化矽，而在一進一步較佳實施例中，複合物粉末不含結晶碳化矽。

[0021] 在一較佳實施例中，在該介面保持有下列關係：$3.5*(Si^{4+}+Si^{3+})+1.5*(Si^{2+}+Si^{1+})>2*O^{2-}$，據此 Si^{4+}為帶四價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，Si^{3+}為帶三價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，Si^{2+}為帶二價正電荷 Si 原子之相

對所佔比率，Si^{1+}為帶一價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，而 O^{2-}為帶二價負電荷氧原子之相對所佔比率，全部皆表示為原子分率。換言之，以上方程式表示 Si 上可用於形成一鍵結（與氧或與其他元素）之正電荷總數大於氧上可用於與 Si 或其他元素形成一鍵結之負電荷總數，使得必須有 Si-C 化學鍵結存在。

[0022] 然而，以本發明人目前已知的任何技術而言，無法直接判定 Si-C 化學鍵結之存在，至少在 Si-C 化學鍵結所存在之區域太小或結晶性太差而無法由 XRD 所判定的情況中係如此。Si-C 化學鍵結之存在僅可間接從 XPS 結果藉由邏輯推演而來。

[0023] 該方程式為$\sum nSi^{n+}>2*O^{2-}$之實際近似。

[0024] 換言之，如果一矽-碳介面係明確定義為不具有化學鍵結，則來自矽之正電荷數應等於來自氧之負電荷數。如果氧負電荷數低於矽正電荷數，則最可能的解釋是一具有 Si-C 化學鍵結之複合介面存在。

[0025] 因為僅各種帶電荷物種之比例係有關聯的，所以並不需要知道絕對濃度。因此，即使只知道相對所佔比率也已足夠。

[0026] 藉由 XPS 之手段可判定鍵結能量之強度訊號。這些鍵結能量可能歸屬於由一或多個特定帶電荷原子所形成之一或多個特定化學鍵結，所以可判定帶電荷原子具有之相對所佔比率。

[0027] Si^{4+}、Si^{3+}、Si^{2+}、Si^{1+}、及 O^{2-}係如藉由 X 射

線光電子光譜量測所判定，據此判定 Si^{4+}與 Si^{3+}之總和及 Si^{2+}與 Si^{1+}之總和，該量測使用 Al Kα 單色光束作為 X 射線源，使用 25 eV 之通過能量(pass energy)，並提供所得到數據之數據處理如下：Si 2p 曲線適配的進行係使用一非線性最小平方演算法，假定各組分之高斯(Gaussian)峰形，使用在 101 eV 之訊號來代表 Si^{2+}原子與 Si^{1+}原子之所佔比率，並且使用在 103 eV 之訊號來代表 Si^{4+}原子與 Si^{3+}原子之所佔比率。

[0028] 在一較佳實施例中，保持有下列關係：

$3.5*(Si^{4+}+Si^{3+})+1.5(Si^{2+}+Si^{1+})>2.2*O^{2}$，表示涉及 Si 之化學鍵結相較於涉及氧之鍵結有大幅過量。

[0029] 在一較佳實施例中，Si^{4+}、Si^{3+}、Si^{2+}、Si^{1+}、及 O^{2-}係從 X 射線光電子光譜（接下來稱為 XPS）量測來判定，據此判定 Si^{4+}與 Si^{3+}之總和及 Si^{2+}與 Si^{1+}之總和。

[0030] 本發明進一步關於一種製造一複合物粉末之方法，該複合物粉末較佳地係根據本發明如以上所述之複合物粉末，該方法包含下列步驟：

A：提供矽粒子

B：提供於該等矽粒子上之一不含任何氧化物之表面，並且使此表面與一含碳化合物接觸，以在該等矽粒子之該表面上的矽與該含碳化合物之間得到一化學反應

C：混合該等矽粒子與可經熱分解為碳之一碳前驅物

D：熱處理來自步驟 C 之產物，實現該碳前驅物之熱

分解。

[0031] 相較於製備包含電化學活性材料矽之複合物粉末的傳統方法（其缺乏步驟 B），藉由此方法會得到具有優異電化學效能之粉末。本發明人相信這是由於步驟 B，其將會在矽與含碳化合物之間形成一機械堅固(mechanically strong)之介面，此介面相較於傳統介面更能夠承受電池組（其中該複合物粉末形成陽極組成）使用期間之機械應力。

[0032] 或者，本發明可由下列條款來定義：

1. 一種用於一鋰離子電池組之一陽極中之複合物粉末，據此該複合物粉末之粒子包含一碳基基質材料及內嵌於此基質材料中之矽粒子，據此該等矽粒子及該基質材料具有一介面，其中在此介面保持有下列關係：$3.5*(Si^{4+}+Si^{3+})+1.5*(Si^{2+}+Si^{1+})>2*O^{2-}$，據此 Si^{4+}為帶四價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，Si^{3+}為帶三價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，Si^{2+}為帶二價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，Si^{1+}為帶一價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，而 O^{2-}為帶二價負電荷氧原子之相對所佔比率，全部皆表示為原子分率。
2. 如條款 1 之複合物粉末，其中 Si^{4+}、Si^{3+}、Si^{2+}、Si^{1+}、及 O^{2-}係如藉由 X 射線光電子光譜量測所判定，據此判定 Si^{4+}與 Si^{3+}之總和及 Si^{2+}與 Si^{1+}之總和。

3. 如條款 1 之複合物粉末，其中 Si^{4+}、Si^{3+}、Si^{2+}、Si^{1+}、及 O^{2-}係如藉由 X 射線光電子光譜量測所判定，據此判定 Si^{4+}與 Si^{3+}之總和及 Si^{2+}與 Si^{1+}之總和，該量測使用 Al Kα 單色光束作為 X 射線源，使用 25 eV 之通過能量，並提供所得到數據之數據處理如下：Si 2p 曲線適配一非線性最小平方演算法，假定各組分之高斯(Gaussian)峰形，使用在 101 eV 之訊號來代表 Si^{2+}原子與 Si^{1+}原子之所佔比率，並且使用在 103 eV 之訊號來代表 Si^{4+}原子與 Si^{3+}原子之所佔比率。
4. 如前述條款中任一者之複合物粉末，其中該等矽粒子具有 500 nm 或更小之一平均粒徑。
5. 如前述條款中任一者之複合物粉末，其中該碳基質材料係瀝青(pitch)或經熱分解的瀝青。
6. 如前述條款中任一者之複合物粉末，其中保持有下列關係：$3.5*(Si^{4+}+Si^{3+})+1.5(Si^{2+}+Si^{1+})>2.2*O^{2-}$。
7. 如前述條款中任一者之複合物粉末，其中該複合物粉末不含結晶碳化矽。
8. 如前述條款中任一者之複合物粉末，其中該複合物粉末不含可藉由 X 射線繞射而觀察到之結晶 SiC 相。

[0033] 本發明將藉由下列實例及對照實例而進一步釋明。

【實施方式】

所使用之分析方法

電化學效能之判定

[0034] 使用 80 wt%的待測試複合物粉末、10 wt%的 Na-CMC 黏合劑（分子量<200000）、及 10 wt%的傳導性添加劑(Super C65, Timcal)來製備一漿體。在一第一步驟中，製備 2.4% Na-CMC 溶液並且溶解過夜。接著，將導電碳加至此溶液然後使用高剪切混合機攪拌 20 分鐘。一旦得到導電碳之良好分散體，即將待測材料加入然後在 30 分鐘期間內使用高剪切混合機再度攪拌漿體。

[0035] 藉由使用 125 μm 濕厚度之所得漿體，而將其塗佈於經乙醇清潔之銅箔(17 μm)上，然後在 70℃下乾燥 2 小時來製備電極。

[0036] 打出圓形電極然後在 3 小時期間內在小型真空烘箱中在 150℃下乾燥。使用於手套箱（無水氬氛圍）中製備之鈕扣型電池使該等電極對金屬鋰進行電化學測試。所使用之電解質係在 EC/DEC(50/50 wt%)+10% FEC+2% VC(Semichem)之混合物中之 1M $LiPF_6$。在一介於 10 mV 至 1.5 V 之定電流模式中以 C/5 之 C-速率（代表活性材料之放電在 5 小時完全充電）下測試該等鈕扣型電池。

[0037] 判定重複充電及放電之循環的第一不可逆性和庫倫效率。所記述的是第 5 至第 20 循環的平均庫倫效率。

[0038] 所屬技術領域中具有通常知識者會注意到每個循環之庫倫效應中的小差異，而小差異在經過了一個電池組預期持續的幾百或幾千次之充電-放電循環後，會有顯著的累積效應。

XRD 量測

[0039] 對於本化合物之辨識，XRD 量測係在具有 CuKα1 輻射之 Panalytical 'X Pert Pro 系統上執行，λ = 0.154056 nm，0.017° 2θ 之步階(step)大小，34 分鐘（2064 秒）之掃描率，且至少在約 2 cc 粉末材料之平坦化表面上從 5° 2θ 測量到 90° 2θ，使用 ICDD 數據庫，PDF-4+。

判定帶電荷原子之相對所佔比率。

[0040] XPS 光譜係記錄於 SSI S-Probe XPS 光譜儀上。X 射線源係 Al Kα 單色光束(1486.6 eV)。數據係在室溫下收集，且分析室中之操作壓力係保持低於 8.10 至 9 mbar。通過能量(pass energy)係固定在 25 eV，提供~730 meV 之能量解析度。數據處理係以 CasaXPS 軟體來執行。在扣除基線(Shirley)後，Si 2p 曲線適配係使用非線性最小平方演算法來執行，假定各組分之高斯(Gaussian)峰形。所有光譜係採用 C (sp2)作為 284.5 eV 之參考鍵結能量來校準。

[0041] 矽與碳之間的不同化學鍵結（例如，Si-C/Si-

Si-C、Si-O-C-Si、SiyOxCz）無法藉由 XPS 分析而明確區分。由這些鍵結誘導出之訊號會出現在類似的能量處，且 XPS 工具之解析度不夠高而無法作出區別。

[0042] 然而，可將 XPS 光譜反褶積(deconvoluted)，而用來計算不同原子之原子比例。

[0043] 雖然 Si^{4+}原子及 Si^{3+}原子之鍵結的鍵結能量在 XPS 結果上難以區分，但 Si^{4+}原子及 Si^{3+}原子之鍵結的鍵結能量可相對容易地與 Si^{2+}及 Si^{1+}之鍵結的鍵結能量（彼此之間同樣難以區分）區別。由於此原因，將 Si^{4+}原子與 Si^{3+}原子之訊號視為一組並僅判定其總和，且將 Si^{2+}原子與 Si^{1+}原子視為一組並僅判定其總和。

[0044] 採用在 101 eV 之訊號來代表 Si^{2+}原子與 Si^{1+}原子之所佔比率。

[0045] 採用在 103 eV 之訊號來代表 Si^{4+}原子與 Si^{3+}原子之所佔比率。

[0046] 採用在 99 eV 之訊號來代表 Si°之所佔比率。

[0047] 採用在 532 eV 之訊號來代表 O^{2-}之所佔比率。

[0048] 採用在 285 eV 之訊號來代表碳原子之所佔比率。

[0049] 為了能夠測量複合物粉末之粒子內部的矽-碳介面，以研缽在保護性氛圍中將複合物粉末輕柔研磨。藉此產生一新表面，其含有矽粒子覆蓋以薄層之介面材料及碳。

[0050] XPS 探針測量數平方微米的表面，到數 nm 的深度，因而在量測中包括介面材料的顯著比例。這係藉由觀察到顯著 Si^0 以及 C 訊號之事實而得到確認。

粒徑分布

[0051] 粒徑分布係藉由下列方法來判定。

[0052] 以一超音波探針手段、在 225 W 下將 0.5 g 的 Si 粉末、99.50 g 的去礦質水混合並分散達 2 分鐘。

[0053] 大小分布係在一 Malvern Mastersizer 2000 上判定，其在量測期間使用超音波，使用 3.5 之一 Si 折射率及 0.1 之一吸收係數，並確保偵測臨限值在 5 與 15%間。

實例 1

[0054] 一次微米尺寸之矽粉末係藉由以下得到：施加 60kW 射頻(RF)的感應耦合電漿(ICP)；使用氬作為電漿氣體，於其中以 220 g/h 之速率注入微米大小的矽粉末前驅物；得到高於 2000 K 的普遍（即在反應區中）溫度。在此第一製程步驟中，該前驅物接著變得完全汽化。在一第二製程步驟中，立即在反應區下游使用氬流作為淬滅氣體(quench gas)以將氣體之溫度降到 1600 K 之下，導致成核(nucleation)成金屬次微米矽粉末。最後，在 5 分鐘的期間於 100℃的溫度下藉由添加 100 l/h 之含有 0.15 莫耳%之氧的 N_2/O_2 進行一鈍化步驟。電漿及淬滅氣體兩者之氣體流速係經調整以得到具有一 80 nm 之 d_{50} 與一 521 nm 之

d_{90} 的平均粒子直徑的次微米矽粉末。在本情況中，電漿使用 2.5 Nm^3/h 之 Ar，而淬滅氣體使用 10 Nm^3/h 之 Ar。

[0055] 在一第二步驟中，在 4L 的濃縮 HF 中、在 100℃之一溫度下將 70 g 之此粉末在聚丙烯高壓釜中保持 1 小時，以溶解存在於表面上之 SiO_2。用環己烷沖洗高壓釜，並且中間未導入含氧化合物。預期在該等粒子之潔淨、極具反應性之表面與環己烷之間會有一物理-化學反應發生。

[0056] 類似反應將不只會與環己烷發生，而也會與其他含氫及碳之化合物發生，據此較佳為這些化合物不含氧以避免化合物之氧與矽表面上的反應性部位反應，因而限制或阻礙碳與這些反應性部位的所欲反應。

[0057] 較佳的是這些含氫及碳之化合物為液態或氣態。

[0058] 過濾該粉末，然後在真空下乾燥。

[0059] 將 16 g 如此得到之矽粉末與 32 g 之石油基(petroleum based)瀝青粉末乾混合。將其在 N_2 下加熱至 450℃，以使瀝青熔化，然後在此溫度下保持 60 分鐘。

[0060] 將如此得到的在瀝青中之次微米矽的混合物在 N_2 下冷卻至室溫，然後一旦固化，即加以磨碎並在 45 μm 篩子上過篩。

[0061] 藉由乾混合將具有 15 μm 之平均粒子的人造石墨加至矽粉末/瀝青摻合物，以得到分別具有以下重量比之一矽粉末/瀝青/石墨混合物，1.0：2.0：7.6。

[0062] 將 10 g 所得到混合物於在一管形爐中，在一石英舟中燒製，以氬連續吹掃，且以 3℃/min 之加熱速度加熱至 1000℃。將樣本保持在 1000℃達 2h。關掉加熱，允許樣品在氬氣氛下冷卻至室溫。將樣本從石英容器中取出，在咖啡磨粉機中研磨 15 min，然後過篩以得到一複合物粉末。

[0063] 將複合物粉末藉由 XPS 評估，據此判定在 Si 與 C 之間的介面上之各種帶電荷原子的相對所佔比率。此外，進行 XRD 量測。

[0064] 並且，評估複合物粉末之電化學性質。結果係示於表 1 中。

[0065] 在以上提及的第二步驟之外，還有產生一潔淨表面之其他方法。舉例而言，可能在球磨機中在不含氧原子之烴（諸如具有四或更多個 C 原子之烷烴，例如庚烷或環己烷或芳族，例如吡啶、苯、或二甲苯）內研磨矽粉末，藉由球之撞擊而產生新表面，或者用一強還原劑處理矽粉末以還原在表面上的任何氧化矽，之後用此類烴處理該矽粉末。

實例 2 及 3

[0066] 矽粉末係類似於實例 1 而產生，但使用不同之電漿氣體及淬滅氣體流率，產生具有約 52 nm 之 d_{50} 及 490 nm 之 d_{90} 的直徑的矽粉末（實例 3），以及具有約 35 nm 之 d_{50} 及 319 nm 之 d_{90} 的直徑的矽粉末（實例 2）。

[0067] 這些矽粉末皆經受如同實例 1 中之矽粉末的進一步處理及分析以得到複合物粉末。

對照實例 1

[0068] 使用實例 1 之程序，除了沒有該第二步驟。

[0069] 得到下列實驗結果：

表 1：

產物：	Xps 相對所佔比率(%)						電池組效能	
	C	O^{2-}	Si^{0}	$Si^{3+/4+}$	$Si^{1+/2+}$	$3.5*(Si^{4+}+Si^{3+})+1.5*(Si^{2+}+Si^{1+})$	第一不可逆性(%)	庫倫效率(第 5 至 20 循環之平均值)
實例 1	85	5.5	0.4	2.4	6.7	18.5	14.1	99.6
實例 2	91	3.5	0.3	0.8	3.4	7.9	13.3	99.7
實例 3	89.2	4.1	0.4	1.2	5.1	11.9	12.2	99.7
對照實例 1	81	10.9	0.2	2.9	5.0	17.7	12.8	99.4

[0070] 在這些產物中，皆無法藉由 XRD 觀察到 SiC。

[0071] 缺乏第二步驟明顯對於電池組效能具有直接的負面影響。主要關注的參數是庫倫效率。根據本發明之複合物粉末的特定介面允許庫倫效率有大約 0.2%的改善，此對於電池組的壽命具有直接影響。

申請專利範圍

1.一種用於一鋰離子電池組之一陽極之複合物粉末，據此該複合物粉末之粒子包含一碳基(carbon-based)基質材料及內嵌於此基質材料中之矽粒子，據此該等矽粒子及該基質材料具有一介面，其中在此介面有 Si-C 化學鍵結存在。

2.如請求項 1 之複合物粉末，據此該介面不含結晶碳化矽。

3.如請求項 1 或 2 之複合物粉末，據此該複合物粉末不含結晶碳化矽。

4.如請求項 1 或 2 之複合物粉末，據此該等矽粒子具有 500 nm 或更小之一平均粒徑。

5.如請求項 1 或 2 之複合物粉末，據此該碳基質材料係瀝青或經熱分解的瀝青。

6.如請求項 1 或 2 之複合物粉末，其中在該介面保持有下列關係：$3.5*(Si^{4+}+Si^{3+})+1.5*(Si^{2+}+Si^{1+})>2*O^{2-}$，據此 Si^{4+}為帶四價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，Si^{3+}為帶三價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，Si^{2+}為帶二價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，Si^{1+}為帶一價正電荷 Si 原子之相對所佔比率，而 O^{2-}為帶二價負電荷氧原子之相對所佔比率，全部皆表示為原子分率。

7.如請求項 6 之複合物粉末，據此 Si^{4+}、Si^{3+}、Si^{2+}、Si^{1+}、及 O^{2-}係如藉由 X 射線光電子光譜量測所判定，據此判定 Si^{4+}與 Si^{3+}之總和及 Si^{2+}與 Si^{1+}之總和。

8.一種製造一複合物粉末之方法，其包含下列步驟：

A：提供矽粒子

B：提供於該等矽粒子上之一不含任何氧化物之表面，並且使此表面與一含碳化合物接觸，以在該等矽粒子之該表面上的矽與該含碳化合物之間得到一化學反應

C：混合該等矽粒子與可經熱分解為碳之一碳前驅物

D：熱處理來自步驟 C 之產物，實現該碳前驅物之熱分解。

9.如請求項 8 之方法，其中步驟 B 係在低於 300℃之一溫度下執行。

10.如請求項 8 或 9 之方法，其中步驟 D 係在高於 400℃且不超過 1075℃之一溫度下執行。

11.如請求項 10 之方法，其中步驟 D 係在不超過 1020℃之一溫度下執行。

12.如請求項 8 或 9 之方法，其中該等矽粒子具有 500 nm 或更小之一平均粒徑。

13.如請求項 8 或 9 之方法，其中步驟 B 之該含碳化合物係一不含氧之烴，據此該烴係一芳族化合物或一具有多於四個碳原子之烷烴。

14.如請求項 8 或 9 之方法，其中步驟 C 之該碳前驅物係瀝青。

15.如請求項 8 或 9 之方法，其中該方法為製備如請求項 1 至 7 中任一項之複合物粉末的一方法。

16.一種鋰離子電池組，其具有一陽極，該陽極包含如請求項 1 至 7 中任一項之複合物粉末或形成於如請求項 8 至 15 中任一項之方法中之一複合物粉末。