



(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 I736268 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：109116360

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 18 日

(51)Int. Cl. : C01B33/113 (2006.01)

H01M4/48 (2010.01)

(71)申請人：國立臺灣大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY (TW)

臺北市大安區羅斯福路 4 段 1 號

(72)發明人：藍崇文 LAN, CHUNG-WEN (TW)

(74)代理人：李長銘

(56)參考文獻：

CN 101189186A

CN 110582823A

NL 8802119A

PARK, Eunjun, et al. A highly resilient mesoporous SiO_x lithium storage material engineered by oil-water templating. ChemSusChem, 2015, 8.4: 688-694.

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：8 共 27 頁

(54)名稱

製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之方法

(57)摘要

一種製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之方法。本發明之方法首先係將非極性醇類、極性含碳元素溶劑以及界面活性劑混合成乳濁液。接著，本發明之方法係該乳濁液執行均質化製程，致使非極性醇類於該乳濁液中形成多個微液滴。接著，本發明之方法係於均質化製程執行過程中，將矽鹵化物滴入乳濁液中，致使矽鹵化物與多個微液滴反應成多個矽酸酯微粒。接著，本發明之方法係清洗乳濁液，以取得多個矽酸酯微粒。最後，本發明之方法係對多個矽酸酯微粒執行乾燥製程，進而將多個矽酸酯微粒轉變成多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒。

A method, according to the invention, of manufacturing silicon monoxide particles coated with carbon layers is, firstly, to mix a non-polar alcohol, a polar solvent containing carbon element, and a surfactant into an emulsion. Next, the method according to the invention is to perform a homogenization process on the emulsion such that the non-polar alcohol forms a plurality of micro-droplets in the emulsion. Then, the method according to the invention is to drop a silicon halide into the emulsion such that the silicon halide reacts with the plurality of micro-droplets into a plurality of silicic acid ester micro-particles during the homogenization process. Next, the method according to the invention is to wash the emulsion to obtain the plurality of silicic acid ester micro-particles. Finally, the method according to the invention is to perform drying process on the plurality of silicic acid ester micro-particles such that the plurality of silicic acid ester micro-particles transform into a plurality of silicon monoxide particles coated with carbon layers.

指定代表圖：

符號簡單說明：

1:製造方法

S10~S20:流程步驟

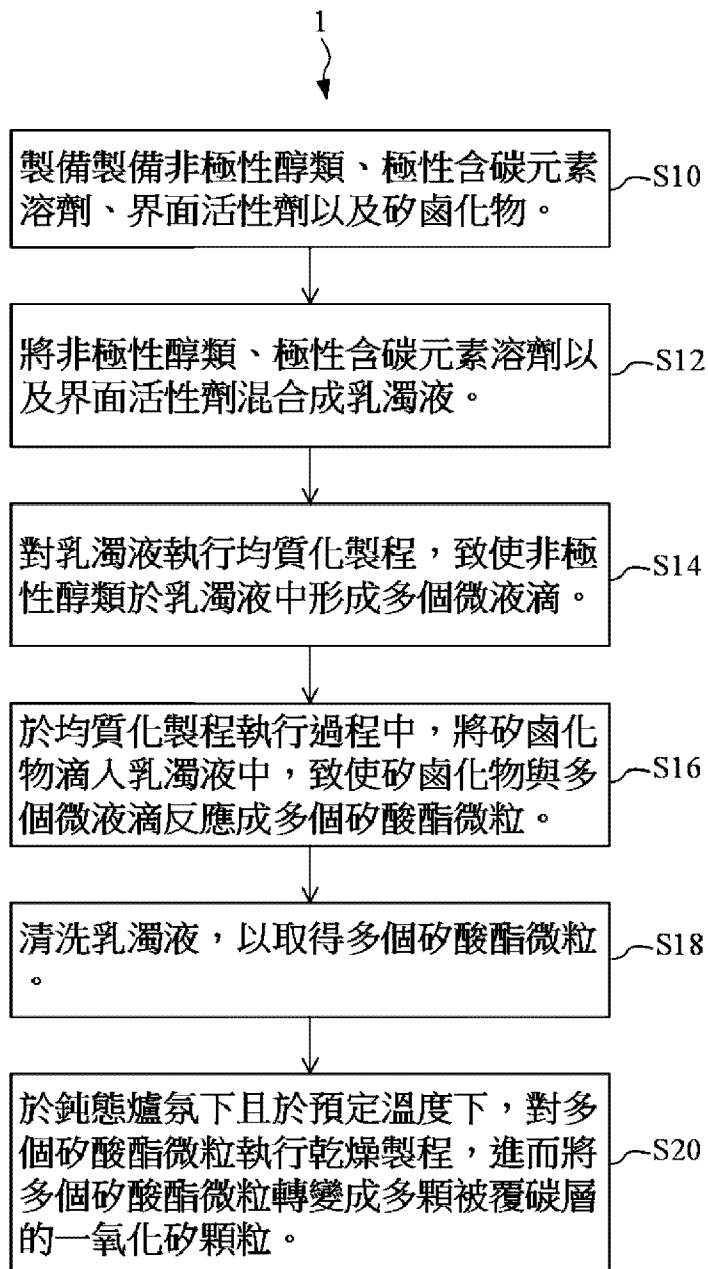


圖1



I736268

【發明摘要】

【中文發明名稱】製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之方法

【英文發明名稱】METHOD OF MANUFACTURING SILICON

MONOXIDE PARTICLES COATED WITH CARBON LAYERS

【中文】

一種製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之方法。本發明之方法首先係將非極性醇類、極性含碳元素溶劑以及界面活性劑混合成乳濁液。接著，本發明之方法係該乳濁液執行均質化製程，致使非極性醇類於該乳濁液中形成多個微液滴。接著，本發明之方法係於均質化製程執行過程中，將矽鹵化物滴入乳濁液中，致使矽鹵化物與多個微液滴反應成多個矽酸酯微粒。接著，本發明之方法係清洗乳濁液，以取得多個矽酸酯微粒。最後，本發明之方法係對多個矽酸酯微粒執行乾燥製程，進而將多個矽酸酯微粒轉變成多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒。

【英文】

A method, according to the invention, of manufacturing silicon monoxide particles coated with carbon layers is, firstly, to mix a non-polar alcohol, a polar solvent containing carbon element, and a surfactant into an emulsion. Next, the method according to the invention is to perform a homogenization process on the emulsion such that the non-polar alcohol forms a plurality of micro-droplets in the emulsion. Then, the method according to the invention is to drop a silicon halide into the emulsion such that the silicon halide reacts with the plurality of micro-droplets into a plurality of silicic acid ester micro-particles during the homogenization process. Next, the method

according to the invention is to wash the emulsion to obtain the plurality of silicic acid ester micro-particles. Finally, the method according to the invention is to perform drying process on the plurality of silicic acid ester micro-particles such that the plurality of silicic acid ester micro-particles transform into a plurality of silicon monoxide particles coated with carbon layers.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1:製造方法

S10~S20:流程步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之方法

【英文發明名稱】METHOD OF MANUFACTURING SILICON MONOXIDE
PARTICLES COATED WITH CARBON LAYERS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之方法，並且特別地，關於無需粉碎塊料、研磨碎料、複雜碳塗層等製程來製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之方法。

【0002】 關於本發明之相關技術背景，請參考以下所列之技術文獻：

[1] Liu N, Lu Z, Zhao J, McDowell MT, Lee H-W, Zhao W, et al. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nature Nanotechnology*. 2014; 9:187-192.

[2] Obrovac M, Chevrier V. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chemical Reviews*. 2014;114:11444-11502.

[3] Choi S, Kwon T-W, Coskun A, Choi JW. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries. *Science*. 2017;357:279-283.

[4] Casimir A, Zhang H, Ogoke O, Amine JC, Lu J, Wu G. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation. *Nano Energy*.

2016;27:359-376.

[5] Xing Y, Shen T, Guo T, Wang X, Xia X, Gu C, et al. A novel durable double-conductive core-shell structure applying to the synthesis of silicon anode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2018;384:207-213.

[6] Shang H, Zuo Z, Yu L, Wang F, He F, Li Y. Low-temperature growth of all-carbon graphdiyne on a silicon anode for high-performance lithium-ion batteries. *Advanced Materials*. 2018;30:1801459.

[7] Li Z, He Q, He L, Hu P, Li W, Yan H, et al. Self-sacrificed synthesis of carbon-coated SiO_xnanowires for high capacity lithium ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5:4183-4189.

[8] Parimalam BS, Mac Intosh AD, Kadam R, Lucht BL. Decomposition reactions of anode solid electrolyte interphase (SEI) components with LiPF₆. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121:22733-22738.

[9] Haruta M, Okubo T, Masuo Y, Yoshida S, Tomita A, Takenaka T, et al. Temperature effects on SEI formation and cyclability of Si nanoflake powder anode in the presence of SEI-forming additives. *Electrochimica Acta*. 2017;224:186-193.

[10] Elia GA, Hassoun J. A SiO_x-based anode in a high-voltage lithium-ion battery. *ChemElectroChem*. 2017;4:2164-2168.

[11] Park E, Park MS, Lee J, Kim KJ, Jeong G, Kim JH, et al. A highly resilient mesoporous SiO_x lithium storage material

engineered by oil–water templating. *ChemSusChem*. 2015;8:688-694.

[12] Sun L, Su T, Xu L, Liu M, Du H-B. Two-dimensional ultra-thin SiO_x ($0 < x < 2$) nanosheets with long-term cycling stability as lithium ion battery anodes. *Chemical Communications*. 2016;52:4341-4344.

[13] Guo C, Wang D, Liu T, Zhu J, Lang X. A three dimensional $\text{SiO}_x/\text{C}@RGO$ nanocomposite as a high energy anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2:3521-3527.

[14] Zhang J, Zhang C, Liu Z, Zheng J, Zuo Y, Xue C, et al. High-performance ball-milled SiO_x anodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2017;339:86-92.

[15] Shi L, Wang W, Wang A, Yuan K, Jin Z, Yang Y. Scalable synthesis of core-shell structured SiO_x /nitrogen-doped carbon composite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2016;318:184-191.

[16] Xu Q, Sun JK, Yin YX, Guo YG. Facile synthesis of blocky SiO_x/C with graphite-like structure for high-performance lithium-ion battery anodes. *Advanced Functional Materials*. 2018;28:1705235.

[17] Park E, Yoo H, Lee J, Park M-S, Kim Y-J, Kim H. Dual-size silicon nanocrystal-embedded SiO_x nanocomposite as a high-capacity lithium storage material. *ACS Nano*. 2015;9:7690-7696.

- [18] Liu Q, Cui Z, Zou R, Zhang J, Xu K, Hu J. Surface coating constraint induced anisotropic swelling of silicon in Si-Void@SiO_x nanowire anode for lithium-ion batteries. *Small*. 2017;13:1603754.
- [19] Han J, Chen G, Yan T, Liu H, Shi L, An Z, et al. Creating graphene-like carbon layers on SiO anodes via a layer-by-layer strategy for lithium-ion battery. *Chemical Engineering Journal*. 2018;347:273-279.
- [20] Dou F, Shi L, Song P, Chen G, An J, Liu H, et al. Design of orderly carbon coatings for SiO anodes promoted by TiO₂ toward high performance lithium-ion battery. *Chemical Engineering Journal*. 2018;338:488-495.

【先前技術】

【0003】 矽是製造下一代鋰離子電池的關鍵負極材料，其具有更長的循環壽命和更高的能量密度，有助於滿足市場對電動汽車和混合動力汽車不斷增長的需求[1-3]。做為鋰離子電池的主要材料，矽是地球上豐富的元素，並且提供 3578 mAh/g 的高理論電容量(與基於碳的電極的 372 mAh/g 相比)[4-6]。然而，矽負極的大體積膨脹率(~400%)導致矽顆粒的降解和固體電解質界面的破壞[7-9]。這些問題會引起電容的劇烈衰退甚至整體損壞，從而阻礙了矽負極運用在鋰離子電池中的商業應用。

【0004】 由於矽的低氧化物(SiO_x，0 < x < 2)提升的循環穩

定性，將其做為矽的潛在替代品引起了相當大的興趣。 SiO_x 不僅表現出相對小的體積膨脹率，而且還形成 Li_2O 以及鋰矽酸鹽，其在第一次鋰化過程中用做 Si 的緩衝介質[10-12]。結果， SiO_x 表現出比 Si 更好的循環性能。然而，由 SiO_2 的絕緣性導致的 SiO_x 的低電子傳導性和緩慢的電子傳輸動力學導致差的電化學性能並且阻礙了 SiO_x 作為商業化鋰離子電池的負極材料的應用[13-16]。許多研究人員提出了解決這些問題的策略，從而推動了碳塗層 SiO_x 複合材料的開發。雖然通過碳塗層實現的改善的導電性可以改善 SiO_x 的電化學性能，但是需要複雜的、多步驟以及高溫工藝[17-20]。例如，Liu 等人在高溫(1250 及 1650°C)下使用 SiO 及 ZnS 的混合粉末的熱蒸發/化學蝕刻開發了 Si-Void@SiO_x 納米線複合材料[18]。此外，Han 等人以 SiO 粉末為原料，採用兩步驟製程製備 C@SiO 複合材料；在 3000rpm 球磨 3 小時後，球磨的 SiO 顆粒在 700°C 下使用十二烷基苯磺酸鈉煅燒[19]。

【0005】 關於一氧化矽之製造方法的先前技術，請參閱中國大陸專利公開號 1451057A 以及美國專利公告號 7,431,899B2。這些先前技術揭示將矽粉體與二氧化矽粉體混合，置於高溫下讓矽粉體與二氧化矽粉體反應成一氧化矽並昇華為一氧化矽蒸氣，再收集一氧化矽將其冷卻成一氧化矽沉積物。顯見地，製造一氧化矽之先前技術所取得的一氧化矽為塊料，還需經粉碎塊料、研磨碎料等製程，才能獲得一氧化矽顆粒，伴隨著製造上須採用昂貴的防污染、集塵等設備。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明所欲解決之一技術問題在於提供一種無需粉碎塊料、研磨碎料、複雜碳塗層等製程來製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之方法。

【0007】 根據本發明之一較佳具體實施例之製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之方法，首先，係製備非極性醇類、極性含碳元素溶劑、界面活性劑以及矽鹵化物。接著，根據本發明之方法係將非極性醇類、極性含碳元素溶劑以及界面活性劑混合成乳濁液。接著，根據本發明之方法係對乳濁液執行均質化製程，致使非極性醇類於乳濁液中形成多個微液滴。接著，根據本發明之方法係於均質化製程執行過程中，將矽鹵化物滴入乳濁液中，致使矽鹵化物與多個微液滴反應成多個矽酸酯微粒。接著，根據本發明之方法係清洗乳濁液，以取得多個矽酸酯微粒。最後，根據本發明之方法係於鈍態爐氛下且於預定溫度下，對多個矽酸酯微粒執行乾燥製程，進而將多個矽酸酯微粒轉變成多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒。每一顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之化學式為 $C-SiO_x$ ， $0.8 \leq x \leq 1.2$ 。在此強調，於下文中，本發明所稱一氧化矽即指 SiO_x ， $0.8 \leq x \leq 1.2$ 。

【0008】 於一具體實施例中，非極性醇類可以是乙二醇或甘油等非極性醇類。

【0009】 於一具體實施例中，極性含碳元素溶劑可以是甲苯、苯或己烷等極性含碳元素溶劑。

【0010】 於一具體實施例中，界面活性劑可以是 Tween 系列界面活性劑、Span 系列界面活性劑、Brij 系列界面活性劑、烷基三甲基溴化銨、烷基三甲基氯化銨、雙烷基二甲基溴化銨、雙烷基二甲基氯化銨或烷基硫酸鹽等。

【0011】 於一具體實施例中，矽鹵化物可以是 SiCl_4 或 SiBr_4 等矽鹵化物。

【0012】 於一具體實施例中，非極性醇類之體積：極性含碳元素溶劑之體積：界面活性劑之體積：矽鹵化物之體積 = 3.5~4 : 1 : 2~3 : 1.2~1.8。

【0013】 於一具體實施例中，預定溫度的範圍為 800~1000°C。

【0014】 於一具體實施例中，均質化製程可以在攪拌轉速範圍為 8000~30000rpm 下執行。

【0015】 於一具體實施例中，多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒具有粒徑範圍為 10 μm ~50 μm 。

【0016】 於一具體實施例中，多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒具有一比電容範圍為 1000~15000 mA/g。

【0017】 進一步，根據本發明之方法還製備金屬鹵化物。根據本發明之方法於均質化製程執行過程中，先將金屬鹵化物滴入乳濁液中，致使每一個微液滴之一部分與金屬鹵化物反應成金屬醇鹽。接著，根據本發明之方法於均質化製程執

行過程中，將矽鹵化物滴入乳濁液中，致使矽鹵化物與多個微液滴反應成多個矽酸酯與金屬醇鹽複合物微粒。於乾燥製程中，多個矽酸酯與金屬醇鹽複合物微粒轉變成多顆被覆碳層且摻雜金屬的一氧化矽顆粒。

【0018】 於一具體實施例中，金屬鹵化物可以是 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 、 TaCl_5 或 NbCl_5 等金屬鹵化物。

【0019】 於一具體實施例中，非極性醇類之體積：極性含碳元素溶劑之體積：界面活性劑之體積：矽鹵化物之體積：金屬鹵化物之體積=3.5~4：1：2~3：0.07~0.09。

【0020】 與先前技術不同，根據本發明之方法係採用矽鹵化物與非極性醇類之多個微液滴合成反應成多個矽酸酯微粒，最終在高溫乾燥下，多個矽酸酯微粒轉變成多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒。根據本發明之方法無需先前技術所採用粉碎塊料、研磨碎料、複雜碳塗層等製程。

【0021】 關於本發明之優點與精神可以藉由以下的發明詳述及所附圖式得到進一步的瞭解。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖 1 係根據本發明之一較佳具體實施例之製造方法的各個製程步驟流程圖。

圖 2 至圖 5 係本發明之第一範例過程中燒杯與其盛裝溶液的

外觀照片。

圖 6 係本發明之第一範例所獲得多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 照片。

圖 7 係本發明之第二範例所獲得多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒的 SEM 照片。

圖 8 係本發明之第三範例所獲得多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒的 SEM 照片。

【實施方式】

【0023】 請參閱圖 1，為根據本發明之一較佳具體實施例之方法 1 之流程圖。根據本發明之較佳具體實施例之方法 1 無需粉碎塊料、研磨碎料、複雜碳塗層等製程，即可以製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒。

【0024】 如圖 1 所示，根據本發明之方法 1，首先係執行步驟 S10，製備製備非極性醇類、極性含碳元素溶劑、界面活性劑以及矽鹵化物。

【0025】 於一具體實施例中，非極性醇類可以是乙二醇或甘油等非極性醇類。

【0026】 於一具體實施例中，極性含碳元素溶劑可以是甲苯、苯或己烷等極性含碳元素溶劑。

【0027】 於一具體實施例中，界面活性劑可以是 Tween 系列界面活性劑、Span 系列界面活性劑、Brij 系列界面活性劑、烷基三甲基溴化銨、烷基三甲基氯化銨、雙烷基二甲基

溴化鉍、雙烷基二甲基氯化鉍或烷基硫酸鹽等。進一步，Tween 系列界面活性劑可以是 Tween-20、Tween-40、Tween-60、Tween-65 或 Tween-80 等。Span 系列界面活性劑可以是 Span-20、Span-40、Span-60、Span-65、Span-80 或 Span-85 等。Brij 系列界面活性劑可以是 Brij-30、Brij-35、Brij-52、Brij-56 或 Brij-97 等。烷基三甲基溴化鉍可以是 DTAB、TTAB、CTAB 或 STAB 等。烷基三甲基氯化鉍可以是 DTAC、TTAC、CTAC 或 STAC 等。雙烷基二甲基溴化鉍可以是 $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2NBr$ 、 $(C_{14}H_{29})_2(CH_3)_2NBr$ 、 $(C_{16}H_{33})_2(CH_3)_2NBr$ 或 $(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2NBr$ 等。雙烷基二甲基氯化鉍可以是 $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2NCl$ 、 $(C_{14}H_{29})_2(CH_3)_2NCl$ 、 $(C_{16}H_{33})_2(CH_3)_2NCl$ 或 $(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2NCl$ 等。烷基硫酸鹽可以是 SDS、STS、SHS 或 SOS 等。

【0028】 於一具體實施例中，矽鹵化物可以是 $SiCl_4$ 或 $SiBr_4$ 等矽鹵化物。

【0029】 接著，根據本發明之方法 1 係執行步驟 S12，將非極性醇類、極性含碳元素溶劑以及界面活性劑混合成乳濁液。

【0030】 接著，根據本發明之方法 1 係執行步驟 S14，對乳濁液執行均質化製程，致使非極性醇類於乳濁液中形成多個微液滴。

【0031】 接著，根據本發明之方法 1 係執行步驟 S16，於均質化製程執行過程中，將矽鹵化物滴入乳濁液中，致使矽

鹵化物與多個微液滴反應成多個矽酸酯微粒。

【0032】 接著，根據本發明之方法 1 係執行步驟 S18，清洗乳濁液，以取得多個矽酸酯微粒。

【0033】 最後，根據本發明之方法 1 係執行步驟 S20，於鈍態爐氛下且於預定溫度下，對多個矽酸酯微粒執行乾燥製程，進而將多個矽酸酯微粒轉變成多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒。每一顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之化學式為 $C-SiO_x$ ， $0.8 \leq x \leq 1.2$ 。

【0034】 於一具體實施例中，非極性醇類之體積：極性含碳元素溶劑之體積：界面活性劑之體積：矽鹵化物之體積 = 3.5~4 : 1 : 2~3 : 1.2~1.8。

【0035】 於一具體實施例中，預定溫度的範圍為 800~1000°C。

【0036】 於一具體實施例中，均質化製程可以在攪拌轉速範圍為 8000~30000rpm 下執行。

【0037】 於一具體實施例中，多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒具有粒徑範圍為 10 μ m~50 μ m。

【0038】 於一具體實施例中，多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒具有比電容範圍為 1000~15000 mA/g。

【0039】 進一步，根據本發明之方法 1 於步驟 S10 中，還製備金屬鹵化物。根據本發明之方法 1 於均質化製程執行過

程中，先將金屬鹵化物滴入乳濁液中，致使每一個微液滴之一部分與金屬鹵化物反應成金屬醇鹽。接著，根據本發明之方法 1 於均質化製程執行過程中，將矽鹵化物滴入乳濁液中，致使矽鹵化物與多個微液滴反應成多個矽酸酯與金屬醇鹽複合物微粒。於乾燥製程中，多個矽酸酯與金屬醇鹽複合物微粒轉變成多顆被覆碳層且摻雜金屬的一氧化矽顆粒。被覆碳層且摻雜金屬的一氧化矽顆粒，經充、放電測試，證實其比電容不會降得太快，將其應用在鋰離子電池的負極料可以增加電池的循環效果。

【0040】 於一具體實施例中，金屬鹵化物可以是 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 、 TaCl_5 或 NbCl_5 等金屬鹵化物。

【0041】 於一具體實施例中，非極性醇類之體積：極性含碳元素溶劑之體積：界面活性劑之體積：矽鹵化物之體積：金屬鹵化物之體積=3.5~4：1：2~3：0.07~0.09。

【0042】 於第一範例中，請參閱圖 2 至圖 5，根據本發明之方法製備 25ml 苯、6.5ml 乙二醇、15ml Span 80 以及 10ml SiCl_4 。根據本發明之方法將 25ml 苯、6.5ml 乙二醇以及 15ml Span 80 倒入燒杯混合成乳濁液，但未攪拌，盛裝乳濁液之燒杯的照片請見圖 2 所示。根據本發明之方法對乳濁液執行均質化製程，均質化製程的攪拌轉速為 10000rpm 下執行，致使非極性乙二醇於乳濁液中形成多個微液滴，但尚未滴入 SiCl_4 ，此時乳濁液更加混濁，其照片請見圖 3 所示。接著，根據本發明之方法於均質化製程執行過程中，將 10ml SiCl_4

滴入乳濁液中，致使 SiCl_4 與多個乙二醇微液滴反應成多個矽酸酯微粒，此時燒杯中的溶液逐漸變為紅棕色，其照片請見圖 4 所示。均質化製程進行約 10 分鐘後，燒杯中溶液裡有肉眼可見的透明膠狀物，其為多個矽酸酯微粒，其照片請見圖 5 所示。根據本發明之方法將多個矽酸酯微粒進行清洗、乾燥後獲得多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒，多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒的 SEM 照片請見圖 6 所示。顯見地，本發明之第一範例所獲得多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之粒徑相當均一。

【0043】 於第二範例中，根據本發明之方法製備 25ml 甲苯、6.5ml 乙二醇、18.3ml Span 80 以及 10ml SiCl_4 。均質化製程的攪拌轉速為 25000rpm 下執行 10 分鐘。最終根據本發明所獲多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒的 SEM 照片請見圖 7 所示。同樣地，本發明之第二範例所獲得多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之粒徑相當均一。

【0044】 於第三範例中，根據本發明之方法製備 29ml 苯、7.54ml 乙二醇、17.4ml Span 80 以及 11.6ml SiCl_4 。均質化製程的攪拌轉速為 25000rpm 下執行 10 分鐘。最終根據本發明所獲多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒的 SEM 照片請見圖 8 所示。同樣地，本發明之第三範例所獲得多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之粒徑相當均一。

【0045】 藉由以上較佳具體實施例之詳述，相信能清楚了解，根據本發明之方法係採用矽鹵化物與非極性醇類之多個微液滴合成反應成多個矽酸酯微粒，最終在高溫乾燥下，多

個矽酸酯微粒轉變成多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒。根據本發明之方法無需先前技術所採用粉碎塊料、研磨碎料、複雜碳塗層等製程。

【0046】 藉由以上較佳具體實施例之詳述，係希望能更加清楚描述本發明之特徵與精神，而並非以上述所揭露的較佳具體實施例來對本發明之面向加以限制。相反地，其目的是希望能涵蓋各種改變及具相等性的安排於本發明所欲申請之專利範圍的面向內。因此，本發明所申請之專利範圍的面向應該根據上述的說明作最寬廣的解釋，以致使其涵蓋所有可能的改變以及具相等性的安排。

【符號說明】

【0047】

1:製造方法

S10~S20:流程步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種製造多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之方法，包含下列步驟：

(a)製備一非極性醇類、一極性含碳元素溶劑、一界面活性劑以及一矽鹵化物；

(b)將該非極性醇類、該極性含碳元素溶劑以及該界面活性劑混合成一乳濁液；

(c)對該乳濁液執行一均質化製程，致使該非極性醇類於該乳濁液中形成多個微液滴；

(d)於該均質化製程執行過程中，將該矽鹵化物滴入該乳濁液中，致使該矽鹵化物與該多個微液滴反應成多個矽酸酯微粒；

(e)清洗該乳濁液，以取得該多個矽酸酯微粒；以及

(f)於一鈍態爐氛下且於一預定溫度下，對該多個矽酸酯微粒執行一乾燥製程，進而將該多個矽酸酯微粒轉變成該多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒，每一顆被覆碳層的一氧化矽顆粒之化學式為 $C-SiO_x$ ， $0.8 \leq x \leq 1.2$ 。

【請求項2】 如請求項1所述之方法，其中該非極性醇類係乙二醇或甘油，該極性含碳元素溶劑係選自由甲苯、苯以及己烷所組成之群組中之其一，該界面活性劑係選自由 Tween 系列界面活性劑、Span 系列界面活性劑、Brij 系列界面活性劑、烷基三甲基溴化銨、烷基三甲基氯化銨、雙烷基二甲基溴化銨、雙烷基二甲基氯化銨以及烷基硫酸鹽所組成之群組中之其一，該矽鹵化物係 $SiCl_4$ 或 $SiBr_4$ 。

【請求項3】 如請求項2所述之方法，其中該非極性醇類之體積：該極性含碳元素溶劑之體積：該界面活性劑之體積：該矽鹵化物之體積=3.5~4：1：2~3：1.2~1.8。

【請求項4】 如請求項3所述之方法，其中該預定溫度之一範圍為800~1000°C。

【請求項5】 如請求項3所述之方法，其中該均質化製程係在一攪拌轉速範圍為8000~30000rpm下執行。

【請求項6】 如請求項3所述之方法，其中該多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒具有一粒徑範圍為10 μ m~50 μ m。

【請求項7】 如請求項3所述之方法，其中該多顆被覆碳層的一氧化矽顆粒具有一比電容範圍為1000~15000 mA/g。

【請求項8】 如請求項2所述之方法，其中於步驟(a)中，一金屬鹵化物並且被製備，於步驟(c)與步驟(d)之間，該方法進一步包含下列步驟：

於該均質化製程執行過程中，將該金屬鹵化物滴入該乳濁液中，致使每一個微液滴之一部分與該金屬鹵化物反應成一金屬醇鹽；

其中於步驟(d)中，該矽鹵化物與該多個微液滴反應成多個矽酸酯與金屬醇鹽複合物微粒，於步驟(f)中，該多個矽酸酯與金屬醇鹽複合物微粒轉變成該多顆被覆碳層且摻雜金屬的一氧化矽顆粒。

【請求項9】 如請求項8所述之方法，其中該金屬鹵化物係選

自由TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、TaCl₅以及NbCl₅所組成之群組中之其一。

【請求項10】 如請求項9所述之方法，其中該非極性醇類之體積：該極性含碳元素溶劑之體積：該界面活性劑之體積：該矽鹵化物之體積：該金屬鹵化物之體積=3.5~4：1：2~3：0.07~0.09。

【發明圖式】

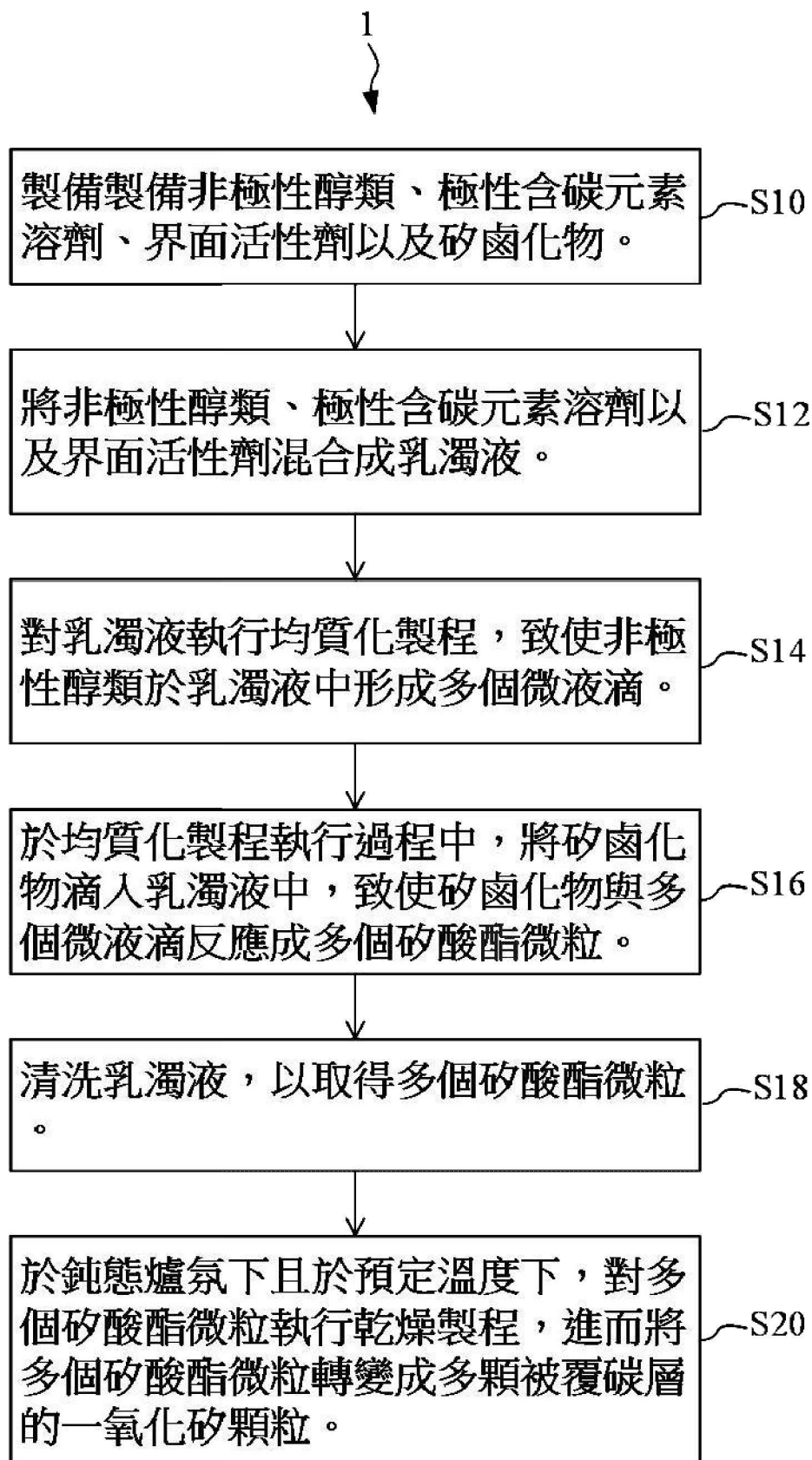


圖1

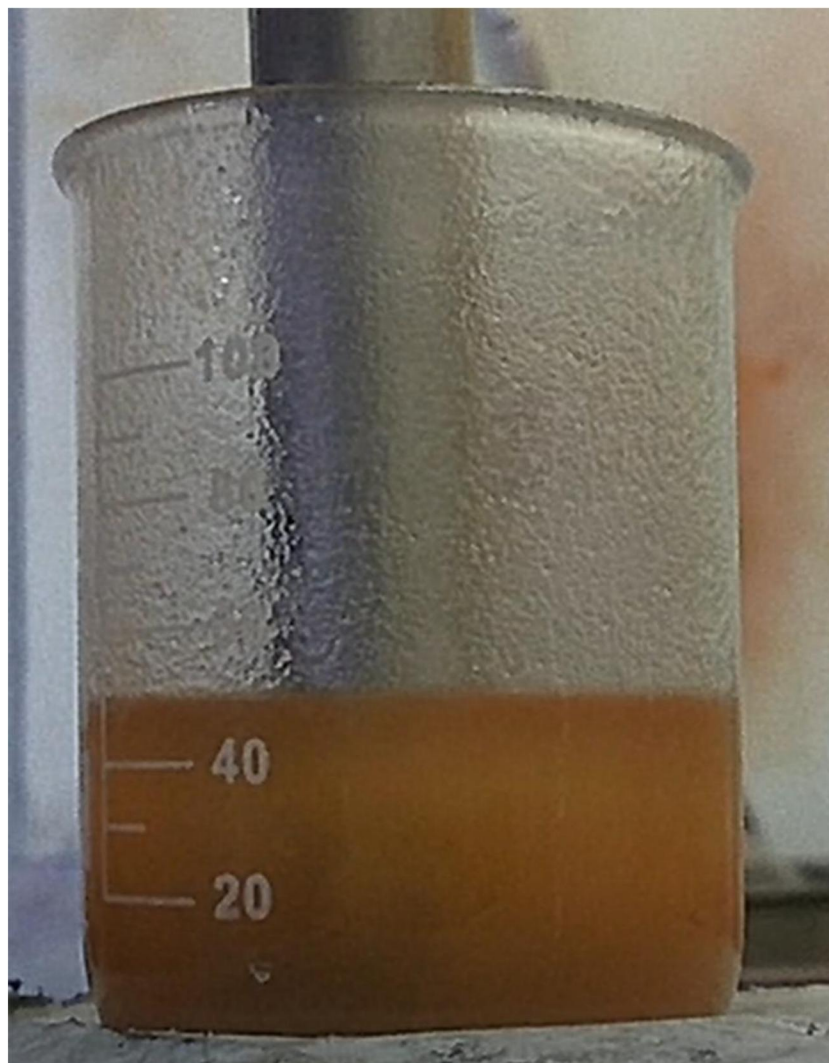


圖2

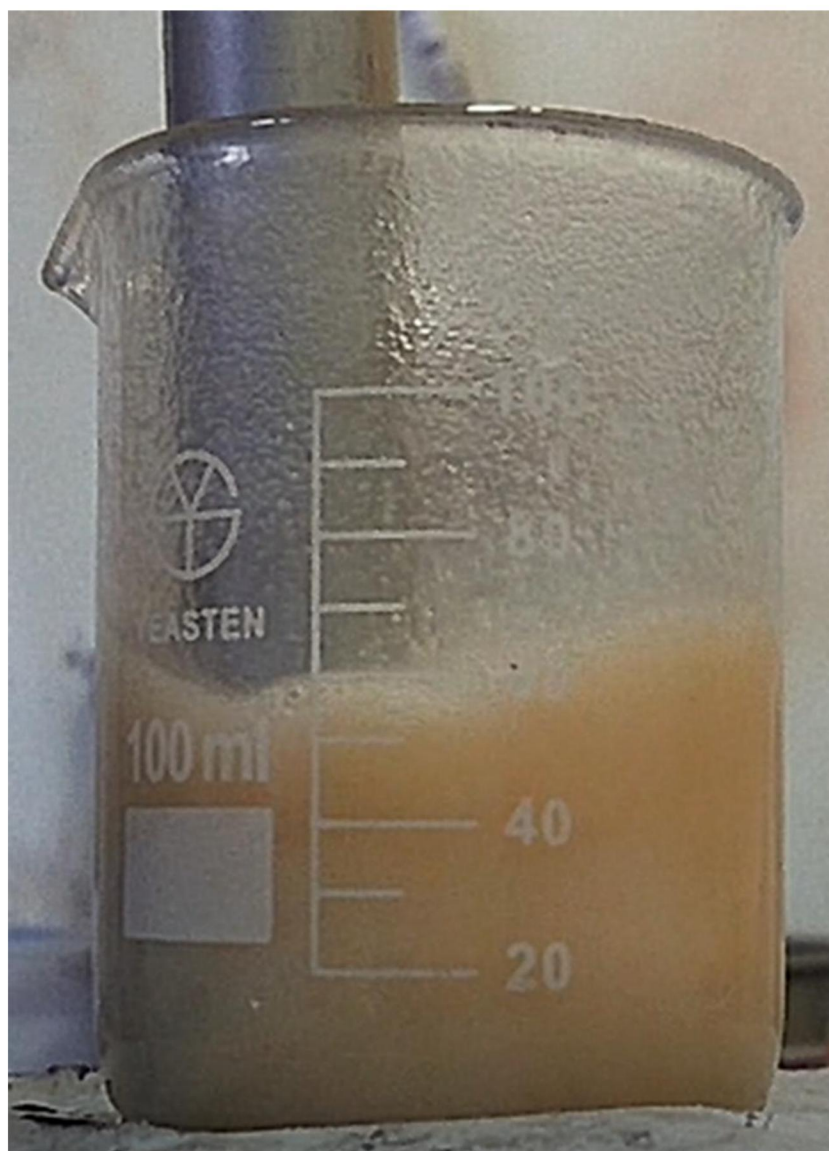


圖3

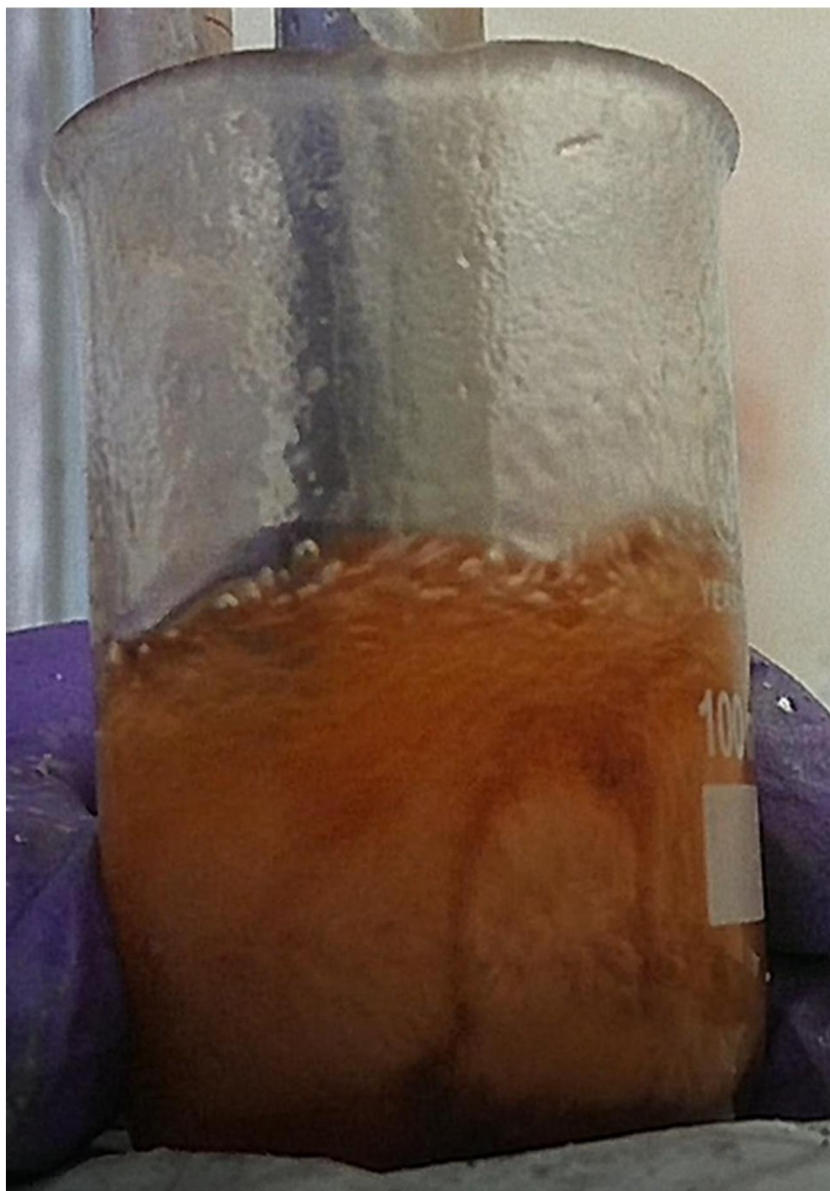


圖4

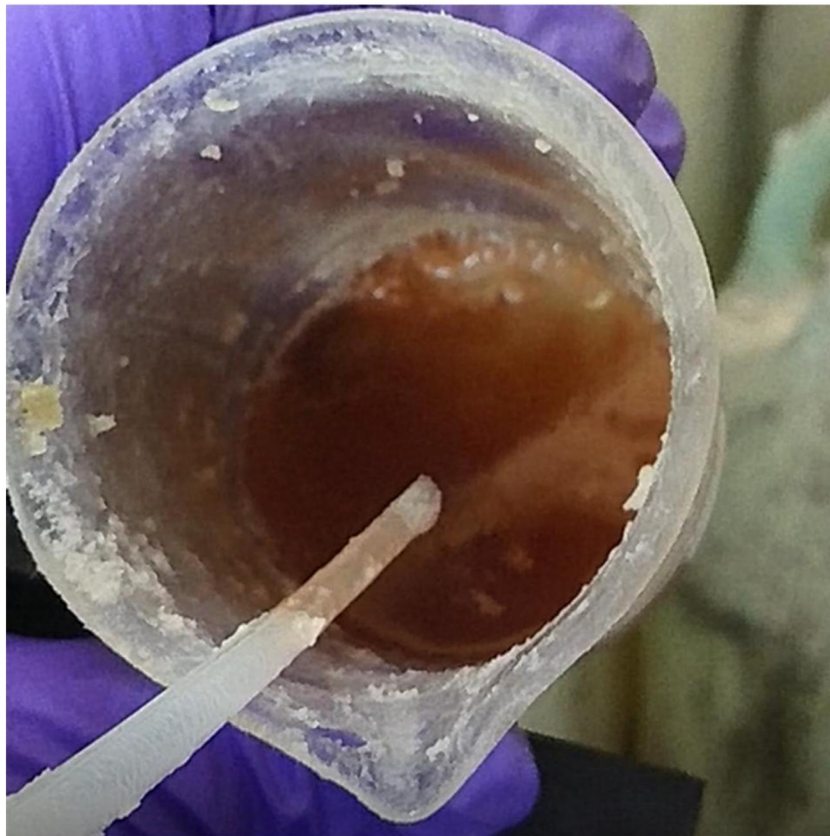


圖5

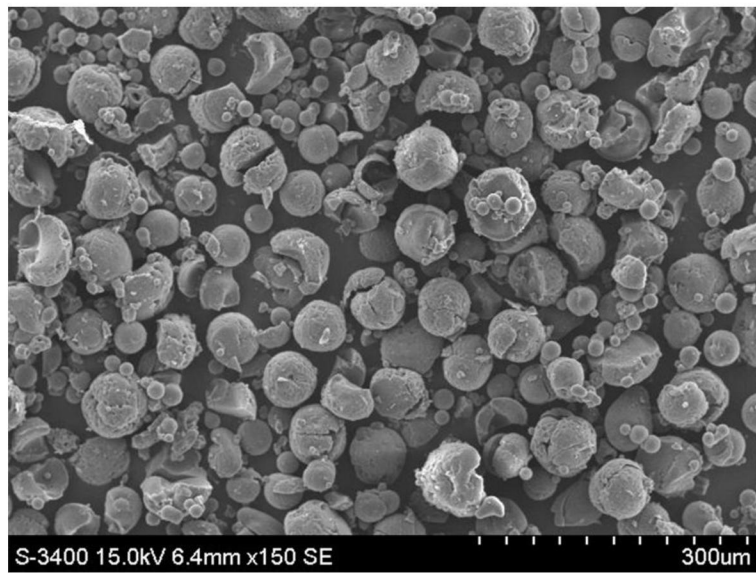


圖6

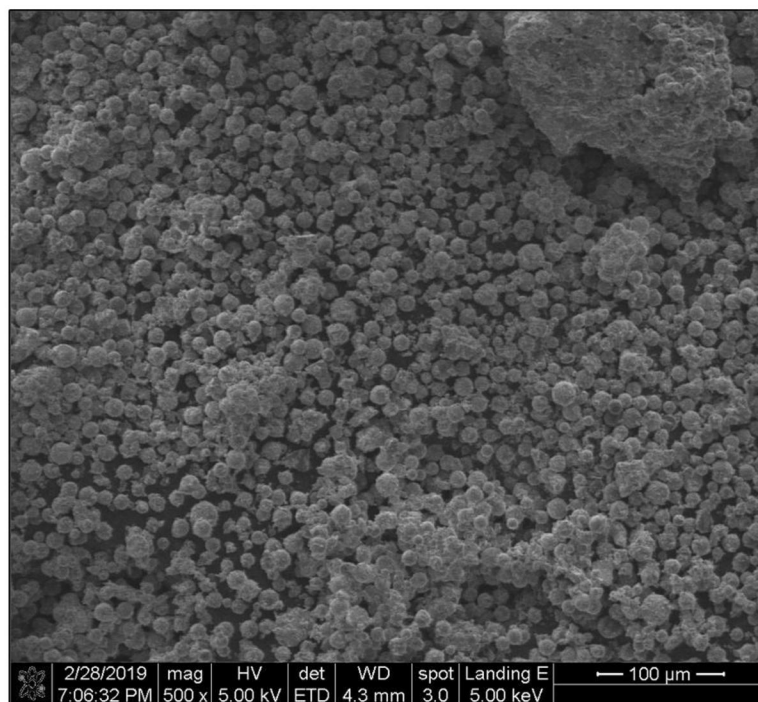


圖7

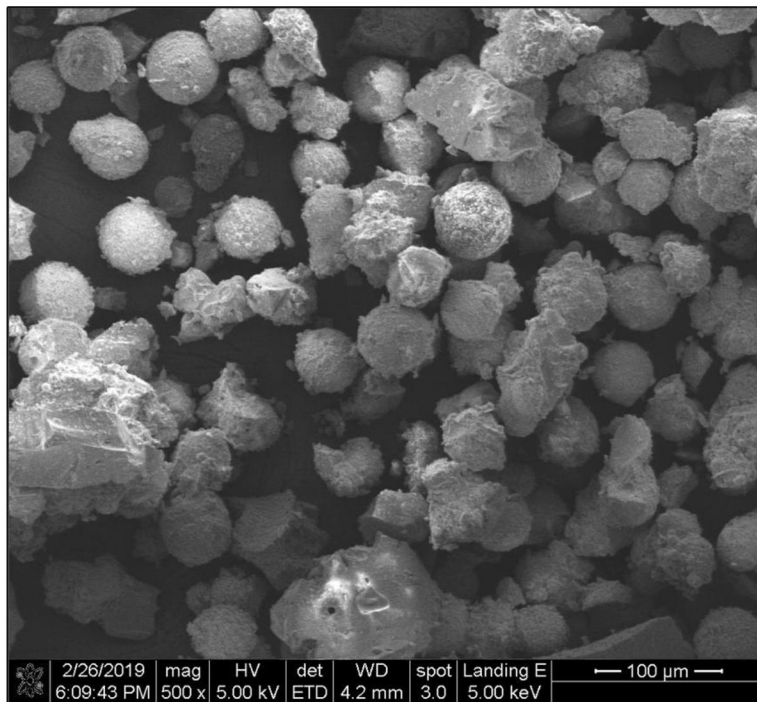


圖8