



(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 I856581 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：112111267

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : H01M4/133 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

C01B33/02 (2006.01)

C01B33/22 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/25 南韓

10-2022-0037651

(71)申請人：南韓商大洲電子材料股份有限公司 (南韓) DAEJOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：全永珉 JEON, YOUNG MIN (KR)；林鐘贊 LIM, JONG CHAN (KR)；朴正圭 PARK, JEONG GYU (KR)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 201717457A

CN 108292745A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 75 頁

(54)名稱

矽-碳混合物、其製備方法及包含其之負極活性材料與鋰二次電池

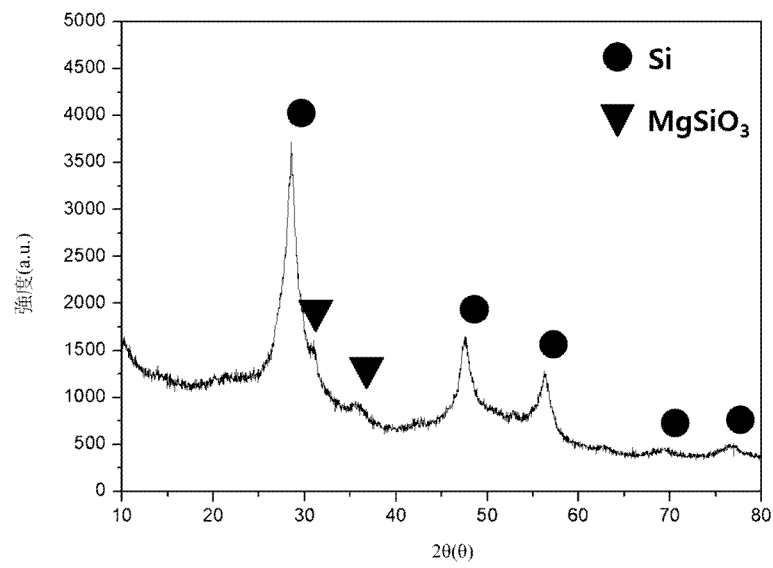
(57)摘要

本發明係關於一種矽-碳混合物、其製備方法及包含其之負極活性材料與鋰二次電池。因為該矽-碳混合物包含二種或更多種類型複合物，包含矽粒、矽酸鎂及碳，且具有在 0.06 至 0.90 範圍內的氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)，所以在該矽-碳混合物應用於其負極活性材料時可增強鋰二次電池之放電容量、初始效率及循環後之容量保持率全部各者。

The present invention relates to a silicon-carbon mixture, to a process for preparing the same, and to a negative electrode active material and a lithium secondary battery comprising the same. As the silicon-carbon mixture comprises two or more types of composites, comprises silicon particles, magnesium silicate, and carbon, and has a molar ratio (O/Si) of oxygen (O) atoms to silicon (Si) atoms in the range of 0.06 to 0.90, it is possible to enhance all of the discharge capacity, initial efficiency, and capacity retention rate upon cycles of a lithium secondary battery when the silicon-carbon mixture is applied to a negative electrode active material thereof.

指定代表圖：

符號簡單說明：
(無)



【圖1】



I856581

【發明摘要】

【中文發明名稱】

矽-碳混合物、其製備方法及包含其之負極活性材料與鋰二次電池

【英文發明名稱】

SILICON-CARBON MIXTURE, PREPARATION METHOD THEREOF, AND
NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY
BATTERY COMPRISING THE SAME

【中文】

本發明係關於一種矽-碳混合物、其製備方法及包含其之負極活性材料與鋰二次電池。因為該矽-碳混合物包含二種或更多種類型複合物，包含矽粒、矽酸鎂及碳，且具有在0.06至0.90範圍內的氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)，所以在該矽-碳混合物應用於其負極活性材料時可增強鋰二次電池之放電容量、初始效率及循環後之容量保持率全部各者。

【英文】

The present invention relates to a silicon-carbon mixture, to a process for preparing the same, and to a negative electrode active material and a lithium secondary battery comprising the same. As the silicon-carbon mixture comprises two or more types of composites, comprises silicon particles, magnesium silicate, and carbon, and has a molar ratio (O/Si) of oxygen (O) atoms to silicon (Si) atoms in the range of 0.06 to 0.90, it is possible to enhance all of the discharge capacity, initial efficiency, and capacity retention rate upon cycles of a lithium secondary battery when the silicon-carbon mixture is applied to a negative electrode active material thereof.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

矽-碳混合物、其製備方法及包含其之負極活性材料與鋰二次電池

【英文發明名稱】

SILICON-CARBON MIXTURE, PREPARATION METHOD THEREOF,
AND NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM
SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME

【技術領域】

發明領域

【0001】 本發明係關於一種矽-碳混合物、其製備方法及包含其之負極活性材料與鋰二次電池。

【先前技術】

發明背景

【0002】 近年來，隨著資訊及通信行業的發展，電子裝置變得更小、更輕、更薄且更便攜，對用作此等電子裝置之電源之電池的高能密度的需求增加。鋰二次電池為可最佳滿足此需求之電池，且正在對使用鋰二次電池之小型電池以及其在大型電子裝置(諸如汽車及電力儲存系統)中之應用進行積極的研究。

【0003】 碳材料廣泛用作此類鋰二次電池之負極活性材料。為進一步增強電池容量，正在研究以矽為主之負極活性材料。由於矽之理論容量(4,199 mAh/g)比石墨之理論容量(372 mAh/g)大 10 倍或更多，因此預期電池容量會出現顯著增強。

【0004】 鋰插入矽內時之反應流程例如以下：

[反應流程 1]



【0005】 根據上述反應流程，以矽為主之負極活性材料形成每個矽原子含

有至多 4.4 個鋰原子之高容量合金。然而，在大部分以矽為主之負極活性材料中，鋰之插入誘發高達 300%之體積膨脹，此破壞負極，導致難以展現高循環特徵。

【0006】另外，此體積變化可引起負極活性材料之表面出現裂紋，且負極活性材料內部可形成離子物質，由此導致負極活性材料自集電器發生電分離。此電分離現象可顯著減小電池之容量保持率。

【0007】為解決此問題，日本專利第 4393610 號揭露一種負極活性材料，其中矽及碳經機械加工而形成複合物，且矽粒之表面利用化學氣相沈積 (chemical vapor deposition, CVD)方法塗佈碳層。

【0008】另外，日本特許公開專利公開案第 2016-502253 號揭露一種包含以矽為主之多孔顆粒及碳粒的負極活性材料，其中碳粒包含具有不同平均粒徑之細碳粒及粗粒度碳粒。

【0009】然而，儘管此等先前技術文獻係關於含有矽及碳之負極活性材料，但對充電及放電期間之體積膨脹及收縮的抑制係有限的。可能存在以下問題：容量保持率在長時段內進行數千次或更多次循環後顯著劣化，從而降低可靠性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

(專利文獻 1)日本專利第 4393610 號

(專利文獻 2)日本特許公開專利公開案第 2016-502253 號

(專利文獻 3)日本特許公開專利公開案第 2018-0106485 號

【發明內容】

發明概要

技術難題

【0010】本發明之一目標為提供一種矽-碳混合物，其在應用於負極活性材料時增強鋰二次電池之效能，因為其包含二種或更多種類型複合物，包含矽粒、

矽酸鎂及碳，且具有控制在特定範圍內的氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)。

【0011】 本發明之另一目標為提供一種製備該矽-碳混合物之方法。

【0012】 本發明之另一目標為提供包含矽-碳混合物之負極活性材料及包含其之鋰二次電池。

問題的解決方案

【0013】 為實現以上目標，本發明之一實施例提供一種矽-碳混合物，其包含二種或更多種類型複合物，包含矽粒、矽酸鎂及碳，且具有 0.06 至 0.90 的氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)。

【0014】 另一實施例提供一種用於製備矽-碳混合物之方法，其包含獲得第一複合物之第一步驟；獲得第二複合物之第二步驟；及將第一複合物及第二複合物混合之第三步驟，其中第一複合物包含第一矽粒及第一碳，且第二複合物包含第二矽粒、矽酸鎂及第二碳。

【0015】 另一實施例提供一種負極活性材料，其包含該矽-碳混合物。

【0016】 另外，另一實施例提供包含該負極活性材料之鋰二次電池。

本發明之有利效果

【0017】 根據該實施例，提供一種矽-碳混合物，其包含二種或更多種類型複合物，包含矽粒、矽酸鎂及碳，且具有控制在特定範圍內的氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)；因此，有可能實現具有優良放電容量、初始效率及循環後容量保持率之平衡效能的鋰二次電池。

【0018】 特定言之，因為矽-碳混合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)控制在特定範圍內，可容易控制碳之含量及孔隙度。因此，甚至在長時段內進行數千次或更多次循環後亦可維持極佳容量保持率，由此有可能進一步增強可靠性。

【0019】 另外，根據一實施例之方法的優點在於，可經由步驟最少之連續

方法達成量產。

【圖式簡單說明】

【0020】說明書隨附之以下圖式說明本發明之較佳實施例且用於進一步瞭解本發明之技術構思以及本發明之描述。因此，本發明不應解釋為僅限於圖式中所描繪之內容。

【0021】圖 1 展示藉由 X 射線繞射分析儀(Malvern Panalytical 之 X'Pert3)分析在實例 1 中製備之矽-碳混合物之晶體結構的結果。

【0022】圖 2 展示藉由 X 射線繞射分析儀(Malvern Panalytical 之 X'Pert3)分析在實例 7 中製備之矽-碳混合物之晶體結構的結果。

【0023】圖 3 為以 10,000 放大率觀測到的製備實例 2-1 中製備之多孔矽複合物之離子束掃描電子顯微鏡(FIB-SEM)照片。

【0024】圖 4 為以 30,000 放大率觀測到的製備實例 2-1 中製備之多孔矽複合物之離子束掃描電子顯微鏡(FIB-SEM)照片。

【0025】圖 5 為以 100,000 放大率觀測到的製備實例 2-1 中製備之多孔矽複合物之離子束掃描電子顯微鏡(FIB-SEM)照片。

【0026】圖 6 為以 10,000 放大率觀測到的製備實例 3-1 中製備之第一複合物之掃描電子顯微鏡(FE-SEM)照片。

【0027】圖 7 為使用穿透電子顯微鏡(FE-TEM)的製備實例 3-1 中製備之第一複合物之明場影像的相片。

【0028】圖 8 為使用穿透電子顯微鏡(FE-TEM)的製備實例 3-1 中製備之第一複合物之暗場影像及明場影像的相片。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

進行本發明的最佳模式

【0029】 本發明不限於下文所揭露之內容。實際上，只要本發明之要旨不變，本發明可修改成各種形式。

【0030】 在本說明書中，除非另有指示，否則當提及一零件「包含」一元件時，應瞭解該零件亦可包含其他元件。

【0031】 另外，除非另外指明，否則與本文中所使用之組分之數量、反應條件及其類似者有關的所有數字及表述均應理解為由術語「約」修飾。

[矽-碳混合物]

【0032】 根據一實施例之矽-碳混合物包含二種或更多種類型複合物，包含矽粒、矽酸鎂及碳，且具有 0.06 至 0.90 的氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)。

【0033】 因為根據一實施例之矽-碳混合物包含二種或更多種類型複合物，包含矽粒、矽酸鎂及碳，且具有控制在特定範圍內之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)，所以可實現具有期望結構及物理特性之矽-碳混合物且在其應用於其負極活性材料時增強鋰二次電池之放電容量、初始效率及循環後之容量保持率全部各者。

【0034】 矽-碳混合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)可較佳為 0.09 至 0.80，更佳為 0.09 至 0.60，甚至更佳為 0.10 至小於 0.60，最佳為 0.1 至 0.50。當滿足矽-碳混合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之上述莫耳比(O/Si)的矽-碳混合物應用於負極活性材料時，作為活性材料之矽粒的含量可增加，藉此同時增強鋰二次電池之容量保持率、放電容量及初始效率。特定言之，若控制孔隙之結構及孔隙度，同時矽-碳混合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)控制在特定範圍內，則即使在長時段內進行數千次或更多次循環之後亦可維持極佳容量保持率，從而產生增強可靠性之顯著優點。

【0035】 若矽-碳混合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)小於上述範圍，則歸因於製程中之問題，其製造不易。若矽-碳混合物中之氧(O)原子與

矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)超出上述範圍，則會降低所需作用。

【0036】 此外，矽-碳混合物中之鎂(Mg)原子與矽(Si)原子之莫耳比(Mg/Si)可為 0.009 至 0.55、0.009 至 0.30 或 0.009 至 0.10。若矽-碳混合物中之鎂(Mg)原子與矽(Si)原子之莫耳比(Mg/Si)滿足上述範圍，則鋰分離及插入時之阻力減少，從而可進一步增強鋰二次電池之放電容量、初始效率及循環之後容量保持率。

【0037】 另外，二種或更多種類型複合物可包含第一複合物及第二複合物，該等複合物具有彼此不同之組分、結構及物理特性。

【0038】 另外，根據各種實施例，第一複合物及第二複合物中所含之各別組分之含量及其混合範圍可調整至增強鋰二次電池之效能所需的最佳範圍。在製造製程中，蝕刻條件及碳塗佈條件可以各種方式調整，藉此可使矽-碳混合物之物理特性(諸如比表面積、密度及孔隙度)最佳化。因此，可進一步增強鋰二次電池之效能且進一步增強可靠性。

【0039】 矽-碳混合物中所含之第一複合物及第二複合物中之各者的特定結構、組分及含量以及物理特性如下所述。

【0040】 第一複合物與第二複合物之重量比可為實現鋰二次電池之所需效能的重要因素。

【0041】 舉例而言，第一複合物與第二複合物之重量比可為 90:10 至 5:95、90:10 至 10:90、90:10 至 20:80、90:10 至 50:50、90:10 至 60:40、90:10 至 65:35 或 90:10 至 70:30。若第一複合物與第二複合物之重量比滿足上述範圍，則可更易於達成所要效果，且尤其可提供具有極佳初始容量及循環特徵之良好平衡特徵的鋰二次電池。

【0042】 此外，由於根據一實施例之矽-碳混合物包含在上述範圍內均勻混合之第一複合物及第二複合物，因此藉由調整諸如矽粒之尺寸及孔隙度、鎂含量、最終矽-碳混合物之比表面積、熱膨脹速率及孔隙度以及其類似者之物理特

性，可實現具有用於其用途之所需特徵之鋰二次電池。

【0043】 在第一複合物與第二複合物之重量比中，若第一複合物與第二複合物之重量比超出上述範圍，使得第一複合物之含量過小，或第二複合物之含量過大，則可能難以實現矽-碳混合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之所需莫耳比(O/Si)，且減輕矽粒因充電及放電引起之體積膨脹的作用可減小。在此類情況下，鋰二次電池之循環特徵或放電容量可能劣化。另外，在矽-碳混合物之鋰二次電池循環後容量保持率可能劣化。

【0044】 同時，矽-碳混合物包含矽酸鎂。另外，矽-碳混合物可包含將在下文描述之第二複合物中所含之矽酸鎂。

【0045】 另外，矽-碳混合物中所含之碳可包含將在下文描述之第一碳及第二碳。

【0046】 同時，以矽-碳混合物之總重量計，矽-碳混合物中之鎂(Mg)含量可為 0.1 重量%至 15 重量%，較佳為 0.1 重量%至 10 重量%，更佳為 0.5 重量%至 5 重量%。若矽-碳混合物中之鎂(Mg)含量等於或大於該範圍內之上述下限，則可提高鋰二次電池之初始效率。若其等於或小於該範圍內之上述上限，則自鋰二次電池之充電及放電容量、循環特徵及處置穩定性的角度可為有利的。

【0047】 以矽-碳混合物之總重量計，矽-碳混合物中之氧(O)含量可為 1 重量%至 25 重量%，較佳為 1 重量%至 21 重量%，更佳為 1 重量%至 17 重量%，甚至更佳為 3 重量%至 17 重量%。

【0048】 若矽-碳混合物中之氧含量(O)小於上述範圍，則在鋰二次電池充電期間膨脹程度增加，使循環特徵劣化。此外，若矽-碳混合物中之氧(O)含量超出上述範圍，則當矽-碳混合物用作負極活性材料時，可存在與鋰之不可逆反應增加的問題，此使初始充電及放電效率劣化，導致鋰容易自負極集電器分層，且可能使鋰二次電池之充電及放電循環劣化。

【0049】以矽-碳混合物之總重量計，矽-碳混合物中之矽(Si)含量可為 35 重量%至 80 重量%，較佳為 40 重量%至 80 重量%，更佳為 45 重量%至 80 重量%，甚至更佳為 45 重量%至 70 重量%。

【0050】若矽-碳混合物中之矽(Si)含量小於上述範圍，則用於鋰之吸留及釋放的活性材料之量較小，此可減少鋰二次電池之充電及放電容量。另一方面，若其超出上述範圍，則可增加鋰二次電池之充電及放電容量，然而，電極在充電及放電期間之膨脹及收縮可能過度增加，且可使負極活性材料粉末進一步粉碎，此可使鋰二次電池之循環特徵劣化。

【0051】以矽-碳混合物之總重量計，矽-碳混合物中之碳(C)含量可為 9 重量%至 50 重量%，較佳為 9 重量%至 40 重量%，更佳為 10 重量%至 35 重量%。

【0052】若矽-碳混合物中之碳(C)含量小於上述範圍，則存在提高導電率之作用可能不顯著且鋰二次電池之電極壽命特徵可能劣化之問題。另外，若矽-碳混合物中之碳(C)含量超出上述範圍，則鋰二次電池之放電容量可減小，且容積密度可減小，使得每單位體積之放電容量可能劣化。

【0053】同時，矽-碳混合物可進一步包含氧化矽(亦稱為氧化矽化合物)。在此類情況下，可進一步增強鋰二次電池之容量特徵及壽命特徵，且可減少體積膨脹。具體而言，氧化矽可與矽粒均勻分佈。在此類情況下，可減少體積膨脹。

【0054】矽-碳混合物中所含之氧化矽可包含將在下文描述之第一氧化矽、第二氧化矽及其組合。

【0055】此外，氧化矽可為由 SiO_x ($0.4 \leq x \leq 2$) 表示之化合物。

【0056】亦即，矽-碳混合物可進一步包含氧化矽(SiO_x , $0.4 < x \leq 2$)。

【0057】特定而言，以矽-碳混合物之總重量計，氧化矽(SiO_x , $0.4 < x \leq 2$) 可以 0.1 重量%至 5 重量%之量使用。

【0058】若氧化矽之含量超出上述範圍，則氧化矽可與鋰反應形成強鹼化

合物，諸如 Li_4SiO_4 及 Li_2O 。氧化矽較佳為非晶形的。若氧化矽為非晶形的，則即使在鋰插入及分離期間矽粒體積發生變化時，仍可防止或減少粉碎，且可防止或減少矽粒與電解質之間的副反應。

【0059】 同時，矽-碳混合物中所含之矽粒可包含如下文所描述之第一矽粒及第二矽粒。

【0060】 另外，矽-碳混合物可包含矽粒彼此組合之矽聚集體。矽聚集體如下文所描述。

【0061】 當矽-碳混合物中之矽粒(例如第一矽粒及第二矽粒)經受 X 射線繞射分析(根據 X 射線繞射分析結果轉化)時，矽粒之微晶尺寸的平均值可為 1 nm 至 15 nm，較佳為 1 nm 至 10 nm，更佳為 2 nm 至 8 nm，甚至更佳為 3 nm 至 6 nm。在此類情況下，可進一步增強鋰二次電池之效能，諸如放電容量、初始效率或循環壽命特徵。

【0062】 矽-碳混合物可具有 2 μm 至 15 μm 、較佳 2 μm 至 10 μm 、更佳 2 μm 至 6 μm 之平均粒徑(D_{50})。

【0063】 此外，矽-碳混合物可具有 0.3 μm 或更少之最少粒徑 $D_{\min}$ 及 8 μm 至 30 μm 之最大粒徑 $D_{\max}$ 。若矽-碳混合物之 $D_{\min}$ 及 $D_{\max}$ 各自滿足以上範圍，則矽-碳混合物之比表面積降低，由此可進一步增強鋰二次電池之初始效率及循環特徵。

【0064】 同時，矽-碳混合物可具有 1.8 g/cm^3 至 2.5 g/cm^3 、較佳 2.0 g/cm^3 至 2.5 g/cm^3 、更佳 2.0 g/cm^3 至 2.4 g/cm^3 之密度。若矽-碳混合物之密度滿足上述範圍，則可更有利於實現所需作用。

【0065】 矽-碳混合物可具有 2 m^2/g 至 50 m^2/g 、較佳 2 m^2/g 至 30 m^2/g 、更佳 2 m^2/g 至 8 m^2/g 之比表面積(布魯諾爾-艾米特-泰勒法(Brunauer-Emmett-Teller method); BET)。若矽-碳混合物之比表面積小於上述範圍，則鋰二次電池之充電

及放電特徵可能劣化。若其超出上述範圍，則矽-碳混合物與電解質之接觸面積增加，使得電解質之分解反應加快，此可能引起副反應。若矽-碳混合物之比表面積滿足上述範圍，則主動地進行鋰之摻雜及去摻雜，且不可逆容量減小，從而可達成極佳容量特徵及高速率特徵。

【0066】 矽-碳混合物可包含孔隙。

【0067】 此外，矽-碳混合物可包含很少孔隙。

【0068】 此外，矽-碳混合物可不包含孔隙。

【0069】 若矽-碳混合物可在其中包含孔隙，孔隙之直徑可彼此相同或不同。

【0070】 孔隙可包含內部孔隙。

【0071】 內部孔隙包含內孔(亦稱為閉合孔)及開放孔。孔隙壁之至少一部分可開放以形成開放結構，使得其可連接至其他孔隙，或其可不如此。

【0072】 孔隙可包含內孔。內孔係指不連接至其他孔隙之獨立孔隙，因為孔隙之整個壁閉合而形成封閉結構。

【0073】 孔隙可包含開放孔。

【0074】 根據一實施例，矽-碳混合物可具有 0.1%至 30%、較佳 0.1%至 20%、更佳 0.1%至 10%之孔隙度。孔隙可與空隙互換使用。孔隙度可指內部孔隙度。

【0075】 若矽-碳混合物之孔隙度滿足上述範圍，則可在維持足夠機械強度時產生體積膨脹之緩衝效應。

【0076】 若矽-碳混合物之孔隙度(亦即，矽-碳混合物之內部孔隙度)小於上述範圍，則可能難在充電及放電期間控制負極活性材料之體積膨脹。若其超出上述範圍，則機械強度可能因負極活性材料中存在之大量孔隙而減小，且存在以下問題：在製造鋰二次電池之製程中，例如在混合負極活性材料組成物(漿液)及

塗佈之後的輥壓步驟期間，負極活性材料可能會塌陷。

【0077】 若矽-碳混合物之內部孔隙度滿足上述範圍，則有可能在將其應用於鋰二次電池之負極活性材料時獲得體積膨脹之緩衝效應同時維持足夠的機械強度。因此，可最大程度地減少由使用矽粒引起之體積膨脹問題，實現高容量且增強壽命特徵。

【0078】 內部孔隙包含在矽-碳混合物之表面上的開放孔及內孔。

【0079】 在本說明書中，孔隙度可如以下方程式 1 中所定義。孔隙度可指內部孔隙度。

[方程式 1]

孔隙度(%) = 每單位質量孔隙體積 / (比體積 + 每單位質量孔隙體積)

【0080】 孔隙度之量測不受特定限制。基於本發明之一實施例，例如，其可用 BEL JAPAN 之 BELSORP (BET 設備)使用吸附氣體，諸如氮氣或藉由汞滲透方法(Hg 孔隙計)量測。

【0081】 然而，本發明中可能難以使用諸如氮氣之吸附氣體或汞滲透方法來量測準確值。此可為各複合物之表面藉由第一複合物及/或第二複合物之碳塗層密封而使得氮氣無法到達內孔的情況。在此情況下，內孔隙度可藉由由諸如氮氣之吸附氣體(BET)或汞滲透方法獲得之值與以下方程式 2 之內部孔隙度之總和來獲得。

[方程式 2]

內孔隙度(%) = {1 - (量測之密度/計算之密度)} × 100

【0082】 此外，在方程式 2 中，可使用氮氣來量測所量測之密度。

【0083】 在矽-碳混合物中，當內孔閉合且氮氣或汞無法到達內孔時，藉由氮氣吸附方法量測之孔隙度可視為接近於開口孔隙度。

矽-碳混合物之各種實例

【0084】 矽-碳混合物可具有各種結構。

【0085】 具體而言，矽-碳混合物可包含矽-碳混合物(1)、矽-碳混合物(2)及其組合，視孔隙度而定。

【0086】 具體而言，矽-碳混合物(1)可為包含少量孔隙之矽-碳混合物，且矽-碳混合物(2)可為多孔混合物。

【0087】 在根據一實施例之矽-碳混合物中，可藉由調整碳塗佈方法及碳塗佈量獲得各自具有受控孔隙度之矽-碳混合物(1)及矽-碳混合物(2)。碳塗層可藉由化學熱分解沈積(化學氣相沈積(CVD))方法形成。

【0088】 此外，矽-碳混合物之孔隙度可藉由在如下所描述之製備矽-碳混合物之方法中調整以下來控制：第一複合物之蝕刻條件，該等蝕刻條件例如蝕刻溶液(蝕刻劑)、其濃度、蝕刻時間及其類似者；及/或第一複合物及第二複合物中之各者的碳塗佈條件及碳塗佈量，例如碳來源類型、塗佈溫度、塗佈時間及其類似者。技術意義在於，可根據鋰二次電池所需之特徵藉由此方法最佳化矽-碳混合物之孔隙度。

矽-碳混合物(1)

【0089】 根據一實施例之矽-碳混合物(1)可包含少量孔隙。

【0090】 具體而言，矽-碳混合物(1)可具有 0.1%至 10%、較佳 0.1%至 8%、更佳 0.1%至 5%之內部孔隙度。用於量測內部孔隙度之方法如上文所描述。

【0091】 若矽-碳混合物(1)之內部孔隙度滿足上述範圍，則有可能在將其應用於鋰二次電池之負極活性材料時獲得體積膨脹之緩衝效應同時維持足夠的機械強度。因此，可最大程度地減少由使用矽粒引起之體積膨脹問題，實現高容量且增強壽命特徵。

【0092】 矽-碳混合物(1)之內部孔隙度可藉由調整第一複合物之蝕刻條件及第一複合物及第二複合物中之各者的碳塗佈條件及碳塗佈量來控制。

【0093】舉例而言，在第一複合物之碳塗佈之前(在下文所描述之製備方法中之第一-第一或第一-第二步驟)藉由蝕刻獲得之矽複合物之內部孔隙度可為10%至50%、較佳15%至50%、更佳20%至50%。然而，藉由在蝕刻之後使用化學熱分解沈積方法在矽複合物內形成第一碳且在矽複合物之表面上形成第一碳層(在下文所描述之製備方法中之第一-第三步驟)獲得的第一複合物之內部孔隙度可根據碳塗佈條件及碳塗佈量調整，以使得矽-碳混合物(1)具有在上述範圍內之內部孔隙度。

【0094】亦即，在第一複合物之製備方法中，在蝕刻之後形成的矽複合物中存在之大量內部孔隙可藉由碳塗佈經由化學熱分解沈積方法填充碳，且填充在內部孔隙中之碳的量可藉由控制碳塗佈條件及碳塗佈量調整，使得矽-碳混合物(1)具有滿足上述範圍的內部孔隙度。

【0095】同時，矽-碳混合物(1)可具有0.1%至6%、較佳0.1%至5%、更佳0.1%至4%之內孔隙度。

【0096】若矽-碳混合物(1)之內孔隙度滿足上述範圍，則有可能在將其應用於鋰二次電池之負極活性材料時獲得體積膨脹之緩衝效應同時維持足夠的機械強度。因此，可最大程度地減少由使用矽粒引起之體積膨脹問題，實現高容量且增強壽命特徵。

【0097】若矽-碳混合物(1)之內部孔隙度及/或內孔隙度各自滿足上述範圍，則即使在長時段內進行數千次或更多次循環之後亦可維持極佳容量保持率，從而產生增強可靠性之顯著優點。

矽-碳混合物(2)

【0098】根據一實施例之矽-碳混合物(2)可為多孔的，因為其包含大量孔隙。

【0099】具體而言，矽-碳混合物(2)可具有4%至20%、較佳6%至20%、

更佳 8%至 20%之內部孔隙度。

【0100】 若矽-碳混合物(2)之內部孔隙度滿足上述範圍，則在鋰二次電池之充電及放電期間可能發生的矽粒體積膨脹可經由孔隙減輕及抑制。

【0101】 若矽-碳混合物(2)之內部孔隙度超出上述範圍，則機械強度可能因負極活性材料中存在之大量孔隙而減小，且在製造鋰二次電池之製程中，例如在混合負極活性材料組成物(漿液)及塗佈之後的輥壓步驟期間，負極活性材料可能會塌陷。

【0102】 同時，矽-碳混合物(2)可具有2%至10%、較佳大於4%至10%、更佳6%至10%之內孔隙度。

【0103】 若矽-碳混合物(2)之內孔隙度滿足上述範圍，則有可能在將其應用於鋰二次電池之負極活性材料時獲得體積膨脹之緩衝效應同時維持足夠的機械強度。因此，可最大程度地減少由使用矽粒引起之體積膨脹問題，實現高容量且增強壽命特徵。

【0104】 由於矽-碳混合物(2)具有多孔結構，因此電解質易於滲透至矽-碳混合物(2)中，從而可增強鋰二次電池之充電及放電特徵。

【0105】 在下文中，將詳細描述矽-碳混合物中所含之第一複合物及第二複合物。

<第一複合物>

【0106】 在根據一實施例之矽-碳混合物中，第一複合物包含第一矽粒及第一碳。

【0107】 特定言之，第一複合物可包含第一矽粒。另外，第一複合物可包含第一矽聚集體，其中第一矽粒彼此組合。

【0108】 具體而言，第一複合物可包含具有三維(3D)結構之第一矽聚集體，其中第一矽粒中之二者或多於二者彼此組合。由於第一矽粒對鋰充電，因此若第

一複合物不包含第一矽粒，則鋰二次電池之容量可減小。具體言之，若採用第一矽粒彼此組合之第一矽聚集體，則可獲得諸如強度之極佳機械特性，可製備具有良好分散性之負極活性材料組成物，且負極活性材料組成物可應用在集電器上，具有極佳加工性能。

【0109】 根據一實施例，第一複合物可包含第一矽複合物，該第一矽複合物包含第一矽粒及第一碳。

【0110】 另外，第一矽聚集體可均勻地分佈於第一複合物內部，具體而言，矽複合物內部，且第一矽粒可包含不彼此組合之矽粒。第一矽粒及/或第一矽聚集體可均勻地分佈於第一複合物內部，具體而言，矽複合物內部。在此類情況下，可實現諸如充電及放電之極佳電化學特性。

【0111】 第一複合物可包含第一矽粒，具體而言，其中第一矽粒彼此組合(或互連)之第一矽聚集體，第一碳層可形成於第一矽粒及/或第一矽聚集體之表面上，且第一碳可在其均勻地分散及/或分佈於第一矽粒之間時形成。另外，第一碳層可形成於矽複合物之表面上。

【0112】 舉例而言，第一複合物可包含在第一矽粒及/或第一矽聚集體之表面上的第一碳層及在包含第一矽粒及/或第一矽聚集體之矽複合物之表面上的第一碳層。

【0113】 在本說明書中，術語「組合(或互連)」係指第一複合物中之矽粒與至少一個其他矽粒組合(融合)且彼此連接之狀態，或矽粒連續連接之結構(矽聚集體)。

【0114】 第一複合物內部可由第一碳及第一碳層更牢固地偶合。因此，可最大程度地減少由鋰二次電池之充電及放電期間的體積變化引起的包含第一複合物之矽-碳混合物的粉碎。

【0115】 第一複合物係如下複合物，其中多個第一矽粒彼此組合的第一矽

聚集體均勻地分佈在結構呈單一質量之形式，例如多面體、球狀或類似形狀之複合物中。其可呈單一複合物，其中第一碳及包含第一碳之第一碳層包圍第一矽粒中之一或多者之表面或由第一矽粒中之二者或更多者聚集而形成的次級第一矽粒(第一矽聚集體)之表面的一部分或全部。

【0116】 在第一複合物中，在蝕刻之後及在碳塗佈之前獲得的矽複合物之內部可具有類似於三維石榴之結構的結構(下文中稱為石榴結構)。在石榴結構中，在核內部可形成壁，呈奈米尺寸之第一矽粒彼此組合的狀態。另外，內部孔隙可形成為由此等壁包圍。內部孔隙可非常均勻地分佈在矽複合物內部。內部孔隙可包含內孔及開放孔。

【0117】 此後，可藉由碳塗佈在孔中填充大量第一碳。

【0118】 亦即，由於第一複合物均勻地形成，呈第一矽粒由大量第一碳及包含第一碳之第一碳層包圍的狀態，因此存在以下優點：導電性通道足以確保高導電性且在製造負極時可減少以碳為主之負極活性材料的添加。另外，適當調整第一複合物之比表面積以使得可進一步增強鋰二次電池之效能。

【0119】 同時，第一矽粒可包含結晶顆粒且在X射線繞射分析中可具有1 nm至15 nm，較佳1 nm至10 nm之微晶尺寸(自X射線繞射分析結果轉化)。

【0120】 若第一矽粒之微晶尺寸小於上述範圍，則難以在第一複合物內部形成微孔，無法抑制庫侖效率(Coulombic efficiency) (其表示充電容量與放電容量之比率)降低，且比表面積過大，從而在大氣中處置其時無法防止氧化問題。另外，若微晶尺寸超出上述範圍，則微孔無法充分抑制矽粒在充電及放電期間發生體積膨脹，且由於重複充電及放電，無法抑制庫侖效率(其表示充電容量與放電容量之比率)降低。

【0121】 具體而言，當使用銅作為陰極靶對根據一實施例之第一複合物進行X射線繞射(Cu-K α)分析且基於約 $2\theta = 47.5^\circ$ 之Si (220)繞射峰之半高全寬

(FWHM)、根據施勒方程式(Scherrer equation)計算時，第一矽粒較佳可具有1 nm至7.5 nm、更佳1 nm至6 nm之微晶尺寸。

【0122】 當第一矽粒之微晶尺寸在以上範圍內較小時，可獲得更稠密之複合物，此可增強基質強度。因此，在此類情況下，可進一步增強鋰二次電池之效能，諸如放電容量、初始效率或循環壽命特徵。

【0123】 另外，第一複合物可進一步包含非晶矽或處於其類似相中之矽。儘管第一矽粒具有高初始效率及電池容量，但其伴隨著非常複雜之晶體變化，由鋰原子發生電化學上之吸收、儲存及釋放引起。

【0124】 同時，第一複合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)可為0.005至0.50、較佳0.01至0.40、更佳0.01至0.30。當第一複合物具有滿足上述範圍之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)時，滿足矽-碳混合物中氧(O)原子與矽(Si)原子之所需莫耳比(O/Si)可更有利。當其應用於鋰二次電池時，有可能增強放電容量及初始效率以及極佳容量保持率。

【0125】 在第一複合物中，第一碳可存在於第一矽粒的表面上。另外，第一碳可存在於第一複合物中所含之第一矽聚集體之表面上及/或內部。

【0126】 另外，第一碳可充當基質，且第一矽粒及/或第一矽聚集體連同孔隙可分散於第一碳基質中。

【0127】 具體而言，第一複合物可具有海島結構，其中第一矽粒或閉合孔(v)形成島且第一碳形成海。孔隙包含開放孔及閉合孔。閉合孔可包含內部未塗第一碳之孔隙。

【0128】 在第一複合物中，第一碳可存在於包含第一矽粒之矽複合物顆粒之表面上或存在於開放孔內部。

【0129】 經由藉由穿透電子顯微鏡(TEM)對暗場影像或明場影像進行影像觀測來確認第一矽粒或第一碳均勻分散之狀態。

【0130】 另外，第一碳存在於第一矽粒或第一矽聚集體之表面上。第一碳可充當基質，且第一矽粒及孔隙可分散於第一碳基質中。

【0131】 另外，第一複合物包含矽複合物及其表面上之第一碳層。第一矽粒可存在於矽複合物中，且第一碳可含於第一碳層及矽複合物內部之至少一部分中。

【0132】 另外，根據一實施例，可控制第一碳層之厚度或碳量，使得有可能實現適當導電性以及防止壽命特徵劣化，藉此實現高容量之負極活性材料。

【0133】 另外，第一複合物可進一步包含第一氧化矽(SiO_x ， $0.1 < x \leq 2$) (亦稱為第一氧化矽化合物)。

【0134】 第一氧化矽可形成於第一矽粒及/或矽聚集體之表面上。

【0135】 另外，第一氧化矽可與第一矽粒一起均勻地分佈存在。

【0136】 另外，第一氧化矽可形成於第一矽粒之表面上且可與第一矽粒或第一矽聚集體一起均勻地分佈。

【0137】 第一氧化矽可為藉由冷卻及沈澱由金屬矽氧化、還原二氧化矽或加熱二氧化矽與金屬矽之混合物而形成之一氧化矽氣體所獲得的非晶形氧化矽(含氧之矽化合物)之通用術語。

【0138】 在第一氧化矽之 SiO_x 中， x 可為 $0.4 \leq x \leq 2$ ，較佳地， $0.6 \leq x \leq 1.6$ ，更佳地， $0.6 \leq x \leq 1.2$ 。

【0139】 在式 SiO_x 中，若 x 值小於上述範圍，則在鋰二次電池充電及放電期間，可增加膨脹及收縮且可使壽命特徵劣化。另外，若 x 超出上述範圍，則可能存在隨著非活性氧化物之量增加，鋰二次電池之初始效率降低的問題。

【0140】 另外，第一碳可存在於第一氧化矽(SiO_x ， $0.1 < x \leq 2$)之表面上。

【0141】 同時，一般而言，隨著包含矽之負極活性材料中氧之比率降低，作為活性材料之矽粒的比率增大，藉此增加放電容量及放電效率，然而可能產生

如下問題：由矽粒充電及放電引起之體積膨脹導致可能在第一複合物或矽-碳混合物中形成裂痕。因此，鋰二次電池之循環特徵可能劣化。為解決此問題，可在第一複合物中含有作為惰性材料或惰性相之二氧化矽。

【0142】 具體而言，由於二氧化矽為惰性材料或惰性相，因此有效緩解由矽粒充電及放電引起的體積膨脹。二氧化矽為用於在第一複合物中形成基質之組分，其增加第一複合物之基質之機械強度，使其更穩固且即使在體積膨脹期間亦有效抑制裂痕形成。

【0143】 此外，隨著二氧化矽之含量最佳化，有可能抑制鋰二次電池之初始容量及初始效率的降低且藉由增加基質強度來增強循環特徵。

【0144】 具體而言，根據一實施例，第一複合物可包含以第一複合物之總重量計0.3重量%至6重量%、較佳0.5重量%至6重量%、更佳0.5重量%至5重量%、甚至更佳1重量%至4重量%、最佳1重量%至3重量%之量的二氧化矽。若二氧化矽之含量小於上述範圍，則增強鋰二次電池之循環特徵的作用可能不顯著。若其超出上述範圍，則可能難以實現第一複合物中氧(O)原子與矽(Si)原子之所需莫耳比(O/Si)，且鋰二次電池之循環特徵或放電容量可能劣化。

【0145】 以第一複合物之總重量計，第一複合物中之氧(O)含量可為0.1重量%至16重量%、較佳0.1重量%至12重量%、更佳0.1重量%至8重量%、最佳0.1重量%至6重量%。

【0146】 若第一複合物中之氧含量(O)小於上述範圍，則在鋰二次電池充電期間膨脹程度增加，使循環特徵劣化。若第一複合物中之氧(O)含量超出上述範圍，則可存在與鋰之不可逆反應增加的問題，此使初始充電及放電效率劣化，鋰容易自負極集電器分層，且鋰二次電池之充電及放電循環劣化。

【0147】 同時，以第一複合物之總重量計，第一複合物中之矽(Si)含量可為35重量%至80重量%、較佳40重量%至80重量%或更佳50重量%至80重量%。若第

一複合物中之矽(Si)含量小於上述範圍，則用於鋰之吸留及釋放的活性材料之量較小，此可減少鋰二次電池之充電及放電容量。另一方面，若其超出上述範圍，則可增加鋰二次電池之充電及放電容量，然而，電極在充電及放電期間之膨脹及收縮可能過度增加，且可使負極活性材料粉末進一步粉碎，此可使循環特徵劣化。

【0148】 另外，第一複合物包含矽複合物及其表面上之第一碳層。第一矽粒可存在於矽複合物中，且第一碳可含於第一碳層及矽複合物內部。

【0149】 以第一複合物之總重量計，第一複合物中之碳(C)含量可為10重量%至50重量%。具體而言，以第一複合物之總重量計，碳(C)含量可為15重量%至45重量%或15重量%至40重量%。

【0150】 若第一複合物中之碳(C)含量小於上述範圍，則無法預期增強導電性之足夠作用，且鋰二次電池之電極壽命可能劣化。另外，若第一複合物中之碳(C)含量超出上述範圍，則鋰二次電池之放電容量可減小，且每單位體積之充電及放電容量可能劣化。

【0151】 另外，碳(C)可含於矽複合物內部。以第一複合物之總重量計，矽複合物內部所含之碳(C)的含量可為10重量%至45重量%、較佳10重量%至40重量%、更佳15重量%至38重量%。若矽複合物中之碳含量在上述含量範圍內，則可獲得足夠導電性。

【0152】 另外，第一複合物中所含之碳(C)之含量，尤其矽複合物中所含之碳(C)之含量可受孔隙度影響。

【0153】 舉例而言，第一複合物可包含第一複合物(1)、第一複合物(2)或其混合物，視孔隙度而定。

【0154】 第一複合物(1)可包含少量孔隙，且第一複合物(2)可包含大量孔隙。

【0155】 具體而言，在包含少量孔隙之第一複合物(1)中，以第一複合物之總重量計，矽複合物內所含之碳(C)之含量可增加至30重量%至45重量%。另外，在包含大量孔隙之多孔第一複合物(2)中，以第一複合物之總重量計，矽複合物內部所含之碳(C)之含量可減小至10重量%至小於30重量%。

【0156】 當以此方式將碳(C)含量調整至最佳範圍時，可控制第一複合物之孔隙度。因此，可獲得具有受控孔隙度之矽-碳混合物。

【0157】 另外，可控制第一複合物之孔隙度以將第一複合物中之碳(C)含量調整至最佳範圍。

【0158】 第一碳層之厚度可為2 nm至100 nm，較佳為10 nm至80 nm，更佳為10 nm至60 nm，甚至更佳為10 nm至40 nm。

【0159】 若第一碳層之厚度等於或大於上述下限，則可實現導電率增強。若其等於或低於上述上限，則可抑制鋰二次電池之容量降低。

【0160】 第一碳層之平均厚度可藉由例如以下程序來量測。

【0161】 首先，藉由穿透電子顯微鏡(TEM)以任意放大率觀測複合物、混合物或負極活性材料。放大率較佳為例如可經裸眼證實之程度。隨後，在任意15個點量測碳層厚度。在此情況下，較佳儘可能廣泛地隨機選擇量測位置，而非集中於特定區域。最後，計算15個點之碳層厚度的平均值。

【0162】 第一碳層可包含選自由非晶碳、結晶碳、石墨烯、還原氧化石墨烯、碳奈米管及碳奈米纖維組成之群的至少一者。具體而言，其可包含石墨烯。選自由非晶碳、結晶碳、石墨烯、還原氧化石墨烯、碳奈米管及碳奈米纖維組成之群的至少一者不僅可含於矽複合物之表面上存在的第一碳層中，而且含於矽複合物內部、第一矽粒之表面上及第一碳基質中。

【0163】 若第一碳層包含非晶碳，則適當地維持第一碳層之強度，使得可抑制複合物之膨脹。

【0164】 非晶碳可包含選自由以下組成之群的至少一者：軟碳(低溫煅燒碳)、硬碳、瀝青碳化物、中間相瀝青碳化物及煅燒焦碳。

【0165】 瀝青原材料可為例如以石油為主、以煤為主或其混合物。舉例而言，其可為煤焦油瀝青、石油瀝青、可藉由縮合多環芳族烴化合物之縮聚獲得的有機合成瀝青、或可藉由含雜原子之縮合多環芳族烴化合物之縮聚獲得的有機合成瀝青。具體而言，瀝青原材料可為煤焦油瀝青。

【0166】 若第一碳層使用瀝青形成，則可經由簡單熱處理製程藉由熱處理及碳化瀝青原材料來增強負極活性材料之導電率。

【0167】 另外，當第一碳層包含結晶碳時，可改良負極活性材料之導電率。結晶碳可為選自由以下組成之群的至少一者：板形、球形及纖維狀天然石墨及纖維狀人造石墨。

【0168】 另外，第一碳可以與第一碳層相同的類型形成於矽複合物內部。

【0169】 同時，第一複合物之第一碳層可包含一或多個或二個或多於二個碳層。

【0170】 舉例而言，第一碳層可具有一個層之單層結構或二個或多於二個層之多層結構。若第一碳層由二個或多於二個碳層形成，則即使在碳層中之一者的表面上形成裂痕，仍可維持碳層電連接之狀態，直至無裂痕之另一碳層完全分離。

【0171】 具體而言，若第一複合物之第一碳層包含二個或多於二個層之多層，則其可包含第一-第一碳層及第一-第二碳層。

【0172】 第一-第一碳層及第一-第二碳層之類型係如上文所描述。此處，第一碳層及第一碳層之類型可彼此不同。

【0173】 例如，第一-第一碳層可包含選自由非晶碳、結晶碳、石墨烯、碳奈米管及碳奈米纖維組成之群的至少一者。第一-第二碳層可包含還原氧化石墨

烯(RGO)。還原氧化石墨烯可由部分或實質上完全還原氧化石墨烯形成。

【0174】 第一矽複合物之平均粒徑(D_{50})可為2 μm 至15 μm ，較佳4 μm 至10 μm ，更佳4 μm 至8 μm 。另外，平均粒徑(D_{50})為以直徑平均粒徑(D_{50})形式量測的值，亦即，當根據雷射光束繞射方法量測粒度分佈中累積體積為50%時的粒度或中值直徑。若平均粒徑(D_{50})小於上述範圍，則存在以下問題：由於在使用第一複合物製備負極活性材料組成物(漿料)期間第一複合物顆粒聚集，可能使分散性劣化。另一方面，若 D_{50} 超出上述範圍，則由鋰離子充電引起之複合物顆粒膨脹變得嚴重，且複合物顆粒之間的黏結能力及顆粒與集電器之間的黏結能力隨著重複充電及放電而劣化，因此可能顯著減少壽命特徵。另外，存在因比表面積減小而活性可能劣化之問題。

【0175】 同時，因為矽複合物顆粒之表面或矽複合物內部及其中之孔隙可由碳塗層覆蓋，所以第一複合物之比表面積可顯著變化。

【0176】 第一複合物可具有2 m^2/g 至50 m^2/g 、較佳2 m^2/g 至40 m^2/g 、更佳2 m^2/g 至20 m^2/g 之比表面積(布魯諾爾-艾米特-泰勒法；BET)。若第一複合物之比表面積小於上述範圍，則鋰二次電池之充電及放電特徵可能劣化。若其超出上述範圍，則可能難以製備適合應用於鋰二次電池之負極集電器的負極活性材料組成物(漿料)，與電解質之接觸面積增大，且可加速電解質之分解反應或可引起鋰二次電池之副反應。

【0177】 第一複合物可具有1.8 g/cm^3 至2.5 g/cm^3 、較佳2.0 g/cm^3 至2.5 g/cm^3 、更佳2.0 g/cm^3 至2.4 g/cm^3 、甚至更佳2.0 g/cm^3 至2.35 g/cm^3 之密度。密度可視第一碳層之塗佈量而變化。儘管碳量固定，但上述範圍內之密度愈大，則第一複合物中之孔隙愈少。因此，當包含第一複合物之矽-碳混合物用作負極活性材料時，導電性得到增強，且基質強度加強，藉此增強初始效率及循環壽命特徵。在此情況下，密度可指真實密度。量測方法如上所描述。

【0178】 若第一複合物之密度在上述範圍內，則可藉由減少負極活性材料在充電及放電期間之體積膨脹而最大程度地減少負極活性材料之開裂。因此，可防止循環特徵劣化，且可增強電解質溶液之可浸漬性，使得可進一步增強鋰二次電池之初始充電及放電容量。

【0179】 同時，第一複合物可包含孔隙。

【0180】 在第一複合物中，具有不同孔隙度之第一複合物(1)及第一複合物(2)可藉由調整碳塗佈方法及碳塗佈量獲得。碳塗層可藉由化學熱分解沈積(化學氣相沈積(CVD))方法形成。

【0181】 具體而言，第一複合物(1)及(2)之孔隙度可藉由在如下文所描述之用於製備第一複合物之方法中調整以下來控制：蝕刻條件，例如蝕刻溶液(蝕刻劑)、其濃度、蝕刻時間及其類似者；及/或碳塗佈條件及碳塗佈量，例如碳源類型、塗佈溫度、塗佈時間及其類似者。

第一複合物(1)

【0182】 根據一實施例之第一複合物(1)可包含少量孔隙。

【0183】 用於量測孔隙之定義及方法如上文所描述。

【0184】 具體而言，第一複合物(1)可具有0.1%至10%、較佳0.1%至8%、更佳0.1%至5%之內部孔隙度。用於量測內部孔隙度之方法如上文所描述。

【0185】 若第一複合物(1)之內部孔隙度滿足上述範圍，則可在將其應用於鋰二次電池之負極活性材料時獲得體積膨脹之緩衝效應，同時維持足夠的機械強度。因此，可最大程度地減少由使用矽粒引起之體積膨脹問題，實現高容量且增強壽命特徵。

【0186】 若第一複合物(1)之內部孔隙度小於上述範圍，則可能難以控制充電及放電期間負極活性材料之體積膨脹。

【0187】 同時，第一複合物(1)可具有0.1%至8%、較佳0.1%至5%、更佳0.1%

至4%之內孔隙度。

【0188】 若第一複合物(1)之內孔隙度滿足上述範圍，則可在將其應用於鋰二次電池之負極活性材料時獲得體積膨脹之緩衝效應，同時維持足夠的機械強度。因此，可最大程度地減少由使用矽粒引起之體積膨脹問題，實現高容量且增強壽命特徵。

【0189】 若第一複合物(1)之內部孔隙度及/或內孔隙度各自滿足上述範圍，則即使在長時段內進行數千次或更多次循環之後亦可維持極佳容量保持率，從而產生增強可靠性之顯著優點。

第一複合物(2)

【0190】 根據一實施例之第一複合物(2)可為多孔的，因為其包含大量孔隙。

【0191】 具體而言，第一複合物(2)可具有大於10%至40%、較佳大於10%至30%、更佳大於10%至25%之內部孔隙度。

【0192】 若第一複合物(2)之內部孔隙度滿足上述範圍，則在鋰二次電池之充電及放電期間可能發生的矽粒體積膨脹可經由孔隙減輕及抑制。

【0193】 若第一複合物(2)之內部孔隙度超出上述範圍，則機械強度可能因負極活性材料中存在之大量孔隙而減小，且在製造鋰二次電池之製程中，例如在混合負極活性材料組成物(漿液)及塗佈之後的輥壓步驟期間，負極活性材料可能會塌陷。

【0194】 由於第一複合物(2)具有多孔結構，因此電解質容易穿透至第一複合物(2)中，藉此增強鋰二次電池之充電及放電特徵。

【0195】 同時，第一複合物(2)可具有5%至35%、較佳大於5%至25%、更佳大於5%至20%之內孔隙度。

【0196】 若第一複合物(2)之內孔隙度滿足上述範圍，則可在將其應用於鋰

二次電池之負極活性材料時獲得體積膨脹之緩衝效應，同時維持足夠的機械強度。因此，可最大程度地減少由使用矽粒引起之體積膨脹問題，實現高容量且增強壽命特徵。

<第二複合物>

【0197】 在根據一實施例之矽-碳混合物中，第二複合物可包含第二矽粒、矽酸鎂及第二碳。

【0198】 根據一實施例，在使用第一複合物及第二複合物時，可進一步增強第二複合物之極佳特徵，諸如容量特徵(初始容量)及初始效率，同時解決第二複合物之問題，亦即壽命特徵劣化。特定言之，由於矽-碳混合物包含第二複合物，所以歸功於矽酸鎂，可使初始效率改良之增強效果最大化，藉此可增強鋰二次電池之效能。

【0199】 具體而言，第二複合物可包含矽複合氧化物及其表面上之第二碳層，第二矽粒及矽酸鎂可存在於矽複合氧化物中，且第二碳可含於選自由以下組成之群的至少一者中：第二碳層、第二矽粒之表面及第二矽酸鎂之表面。

【0200】 另外，第二矽粒及矽酸鎂可均勻地分佈在矽複合氧化物內部。在此類情況下，可實現極佳電化學特性。

【0201】 第二矽粒可包含結晶顆粒、非晶形顆粒或具有與其類似之相的顆粒、或其組合。

【0202】 具體而言，第二矽粒可包含結晶顆粒且在X射線繞射分析中可具有3 nm至15 nm之微晶尺寸(自X射線繞射分析結果轉化)。

【0203】 舉例而言，當使用銅作為陰極靶對第二複合物進行X射線繞射(Cu-K α)分析且基於約 $2\theta = 47.5^\circ$ 之Si (220)繞射峰之半高全寬(FWHM)、根據施勒方程式計算時，第二矽粒可具有較佳4 nm至15 nm、更佳4 nm至12 nm、甚至更佳4 nm至10 nm、最佳4 nm至8 nm之微晶尺寸。

【0204】 另外，若第二矽粒之微晶尺寸小於上述範圍，則初始效率、放電容量及容量保持率可大幅度劣化。若第二矽粒之微晶尺寸滿足上述範圍，則可增強庫侖效率(其表示充電容量與放電容量之比率)，亦即，充電及放電效率。

【0205】 另外，第二矽粒可為非晶形顆粒、具有4 nm至15 nm之微晶尺寸的結晶顆粒或其混合形式。

【0206】 儘管第二矽粒為幾乎100%之非晶形顆粒可為有利的，但在一製程中難以獲得完全非晶形之第二矽粒；因此，第二矽粒可以非晶形顆粒與結晶顆粒之混合形式存在。

【0207】 另外，若第二矽粒呈非晶形顆粒與結晶顆粒之混合形式，則非晶形顆粒之比率可為50%或更大。

【0208】 若第二矽粒包含非晶形顆粒、具有在上述範圍內之微晶尺寸的結晶顆粒或其混合物，則可在鋰二次電池之第一次充電及放電期間遏制開裂。

【0209】 若在鋰二次電池之第一次充電及放電期間形成一些裂痕，則此等裂痕可在重複充電及放電循環期間逐漸傳播，此可在鋰二次電池之效能方面引起問題。

【0210】 若第二矽粒包含結晶顆粒，且若第二矽粒之微晶尺寸小於上述範圍，則鋰二次電池之充電及放電容量可減少，且材料之特性可在儲存期間由於反應性增加而改變，此可在製程中引起問題。

【0211】 若第二矽粒包含結晶顆粒，且若第二矽粒之微晶尺寸等於或超過上述下限，則可維持鋰二次電池之優良充電及放電特徵。若第二矽粒之微晶尺寸等於或小於上述上限，則可抑制庫侖效率(其表示鋰二次電池之充電容量與放電容量之比率)劣化。

【0212】 另外，若第二矽粒進一步粉碎成非晶態或4 nm至7 nm之微晶尺寸，則可增強密度且可強化強度以防止形成裂痕之問題。因此，可進一步增強鋰二次

電池之初始效率或循環壽命特徵。

【0213】 第二複合物係如下複合物，其中多個第二矽粒彼此組合的第二矽聚集體均勻地分佈在結構呈單一質量之形式，例如多面體、球狀或類似形狀之複合物中。其可呈單一複合物，其中包含第二碳之第二碳層包圍第二矽粒中之一或多者之表面或由第二矽粒中之二者或更多者聚集而形成的次級第二矽粒(第二矽聚集體)之表面的一部分或全部。

【0214】 另外，以第二複合物之總重量計，第二複合物中之矽(Si)含量可為30重量%至60重量%、30重量%至55重量%、35重量%至55重量%或35重量%至50重量%。

【0215】 若第二複合物中之矽(Si)含量滿足上述範圍，則可進一步增強鋰二次電池之充電及放電容量及循環特徵。

【0216】 若矽(Si)含量小於上述範圍，則鋰二次電池之充電及放電容量可劣化。若矽(Si)含量超出上述範圍，則可增加鋰二次電池之充電及放電容量，然而，電極在充電及放電期間之膨脹及收縮可能過度增加，且可使負極活性材料粉末進一步粉碎，此可使鋰二次電池之循環特徵劣化。

【0217】 同時，根據一實施例，第二複合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)可為0.8至1.2、較佳0.85至1.2、更佳0.9至1.2。當氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)滿足上述範圍的第二複合物應用於負極活性材料時，可增強放電容量及初始效率，同時維持極佳容量保持率。

【0218】 根據一實施例，若第二複合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)在上述範圍以外，則二次電池之容量特徵可能劣化。

【0219】 同時，第二複合物包含矽酸鎂。

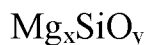
【0220】 由於第二複合物包含矽酸鎂，因此當製造鋰二次電池時漿液穩定性極佳，且當將其應用於鋰二次電池時，可增強容量保持率、充電及放電特徵以

及循環特徵。

【0221】 因為在鋰二次電池之充電及放電期間矽酸鎂幾乎不與鋰離子反應，所以當電極中吸留鋰離子時，可能減少電極之膨脹及收縮，藉此增強鋰二次電池之循環特徵。另外，作為包圍矽之連續相之基質的強度可藉由矽酸鎂強化。

【0222】 矽酸鎂可由以下式A表示：

[式 A]



【0223】 在式A中， x 為 $0.5 \leq x \leq 2$ ，且 y 為 $2.5 \leq y \leq 4$ 。

【0224】 矽酸鎂可包含 MgSiO_3 、 Mg_2SiO_4 或其混合物。

【0225】 具體而言，矽酸鎂可包含選自 MgSiO_3 晶體(頑火輝石)及 Mg_2SiO_4 晶體(鎂橄欖石)中之至少一者。

【0226】 另外，根據一實施例，矽酸鎂可包含 MgSiO_3 晶體且可進一步包含 Mg_2SiO_4 晶體。

【0227】 當矽酸鎂包含 MgSiO_3 晶體與 Mg_2SiO_4 晶體之混合物時， MgSiO_3 晶體與 Mg_2SiO_4 晶體之比率可視原材料步驟中所用之鎂之量而變化。

【0228】 另外，矽酸鎂可實質上包含大量 MgSiO_3 晶體以增強庫侖效率、充電及放電容量、初始效率及容量保持率。

【0229】 在本說明書中，片語「實質上包含大量」組分可意謂包含該組分作為主要組分或主要包含該組分。

【0230】 具體而言，根據一實施例，矽酸鎂包含 MgSiO_3 晶體且進一步包含 Mg_2SiO_4 晶體。在此類情況下，在X射線繞射分析中，對應於在 $2\theta=22.3^\circ$ 至 23.3° 範圍內出現之 Mg_2SiO_4 晶體之X射線繞射峰強度(IF)與對應於在 $2\theta=30.5^\circ$ 至 31.5° 範圍內出現之 MgSiO_3 晶體之X射線繞射峰強度(IE)的比率IF/IE可大於0至1，具體而言，0.1至1。

【0231】 若 MgSiO_3 晶體以實質上大量用於矽酸鎂中，則可增加充電及放電期間循環的改良作用。

【0232】 若矽酸鎂包含 MgSiO_3 晶體及 Mg_2SiO_4 晶體在一起，則可增強初始效率。若使用 Mg_2SiO_4 晶體多於 MgSiO_3 晶體，則矽摻混鋰原子之程度降低，藉此初始放電特徵可能劣化。

【0233】 根據一實施例，若第二複合物包含 MgSiO_3 晶體及 Mg_2SiO_4 晶體一起，則可進一步增強初始效率。

【0234】 若第二複合物包含 MgSiO_3 晶體，則相較於 Mg_2SiO_4 晶體(例如密度為 3.2 g/cm^3)，基於矽(例如密度為 2.33 g/cm^3)體積之變化， MgSiO_3 晶體(例如密度為 2.7 g/cm^3)之體積變化更小；因此，可進一步增強鋰二次電池之循環特徵。另外， MgSiO_3 晶體及 Mg_2SiO_4 晶體可充當負極活性材料中之稀釋劑或惰性材料。另外，若形成 MgSiO_3 晶體，則抑制由矽收縮及膨脹引起之粉碎，藉此可增強初始效率。

【0235】 另外，矽酸鎂幾乎不與鋰離子反應；因此，當其含於電極中時，可在鋰離子吸留時減少電極之收縮及膨脹且增強循環特徵。

【0236】 另外，作為包圍第二矽粒之連續相之基質的強度可藉由矽酸鎂強化。

【0237】 當第二複合物包含矽酸鎂時，可抑制負極活性材料與黏結劑之間的化學反應，可改良漿料穩定性，且可在鋰二次電池製造期間一起改良負極穩定性及循環特徵。

【0238】 另外，當矽酸鎂包含 MgSiO_3 晶體及 Mg_2SiO_4 晶體一起時， MgSiO_3 晶體及 Mg_2SiO_4 晶體較佳均勻分佈。其微晶尺寸較佳為 10 nm 或更小。

【0239】 當 MgSiO_3 晶體及 Mg_2SiO_4 晶體均勻地分佈時，第二矽粒及 MgSiO_3 晶體及 Mg_2SiO_4 晶體之構成元素彼此擴散，且相界面處於鍵結狀態，亦即，在原

子層面下，各相處於鍵結狀態下；因此，當吸留及釋放鋰離子時體積變化可能較小，且即使重複充電及放電，負極活性材料中亦幾乎不會形成裂痕。因此，即使進行大量循環，亦幾乎不會發生容量劣化。

【0240】 同時，以第二複合物之總重量計，第二複合物中之鎂(Mg)含量可為2重量%至20重量%、較佳4重量%至15重量%、最佳4重量%至12重量%。

【0241】 若第二複合物中之鎂(Mg)含量等於或大於該範圍內之上述下限，則可增強鋰二次電池之初始效率。若其等於或小於該範圍內之上述上限，則就充電及放電容量及循環特徵及處置穩定性之增強作用而言，可為有利的。

【0242】 另外，因為鎂(Mg)含量增加，所以 Mg_2SiO_4 晶體之含量可增加。因此，矽酸鎂之微晶尺寸增加，導致初始效率過度增加且循環特徵相對劣化。因此，鎂(Mg)含量控制在最佳範圍內可為重要的。

【0243】 矽酸鎂可形成為均勻分佈於第二矽粒中。

【0244】 同時，第二複合物可包含第二氧化矽(亦稱為第二氧化矽化合物)。

【0245】 第二氧化矽可包含與第一氧化矽相同或類似的化合物。

【0246】 另外，第二氧化矽可為例如由式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$)表示的以矽為主之氧化物。第二氧化矽尤其可為 SiO_x ($0.8 \leq x \leq 1.2$)，更尤其為 SiO_x ($0.9 < x \leq 1.1$)。在式 SiO_x 中，若x值小於上述範圍，則在鋰二次電池充電及放電期間，可增加膨脹及收縮且可使壽命特徵劣化。另外，若x超出上述範圍，則可能存在隨著非活性氧化物之量增加，鋰二次電池之初始效率降低的問題。

【0247】 第二氧化矽可藉由包含以下之方法獲得：混合及加熱矽粉末及二氧化矽粉末；及冷卻及沈澱由此產生之氧化矽氣體。

【0248】 以第二複合物之總重量計，第二氧化矽之用量可為0.1重量%至45重量%、較佳0.5重量%至20重量%。

【0249】 若第二氧化矽之含量小於上述範圍，則鋰二次電池之體積膨脹及

壽命特徵可能劣化。若其超出上述範圍，則鋰二次電池之初始不可逆反應可增加。

【0250】 根據一實施例，第二複合物之矽複合氧化物可包含第二氧化矽，且第二矽粒、矽酸鎂及第二氧化矽可以均勻混合形式存在。另外，第二氧化矽可存在於第二矽粒之表面上。

【0251】 當第二複合物包含第二矽粒、第二氧化矽及矽酸鎂時，吸留及釋放鋰離子時體積變化減少，且可防止重複充電及放電時負極活性材料中形成裂痕。在此類情況下，由於可防止容量隨著鋰二次電池之循環次數急劇降低，因此可增強鋰二次電池之循環特徵。

【0252】 另外，因為第二複合物包含第二矽粒、第二氧化矽及矽酸鎂，且第二矽粒彼此連接及鍵結，所以在鋰二次電池放電期間鋰離子容易分離；因此，鋰離子充電及放電之量之間的平衡良好，且可增加初始效率(充電及放電效率)。

【0253】 以第二複合物之總重量計，第二氧化矽可以40重量%至50重量%之量使用。

【0254】 若第二氧化矽之含量小於上述範圍，則鋰二次電池之體積膨脹及壽命特徵可能劣化。若其超出上述範圍，則鋰二次電池之初始不可逆反應可增加。

【0255】 以第二複合物之總重量計，第二複合物中之氧(O)含量可為20重量%至40重量%、較佳25重量%至40重量%、更佳25重量%至35重量%。若第二複合物中之氧含量(O)小於上述範圍，則在鋰二次電池充電期間膨脹程度增加，使循環特徵劣化。另外，若第二複合物中之氧(O)含量超出上述範圍，則鋰二次電池之充電及放電循環可劣化。

【0256】 同時，根據一實施例，第二複合物可在矽複合氧化物之表面上包含第二碳層，且第二碳(C)可含於第二碳層中。

【0257】 由於第二複合物包含第二碳，因此即使在電極在充電及放電期間已膨脹之後亦有可能提供極佳導電性，以使得可進一步增強鋰二次電池之效能。

【0258】 另外，根據一實施例，第二複合物可包含矽複合氧化物及在其表面上之第二碳層，第二矽粒及矽酸鎂可存在於矽複合氧化物中，且第二碳可含於選自由以下組成之群的至少一者中：第二碳層、第二矽粒之表面及第二矽酸鎂之表面。另外，第二碳可存在於第二氧化矽之表面上。

【0259】 具體而言，第二碳可含於第二碳層中。另外，可藉由在選自由以下組成之群的一或多個表面之至少一部分上形成第二碳層而含有第二碳：第二矽粒、第二矽酸鎂及第二氧化矽。

【0260】 更具體而言，第二碳可含於在矽複合氧化物之表面上形成的第二碳層中。另外，其可含於在第二矽粒之表面之至少一部分、第二氧化矽顆粒之表面及第二矽酸鎂顆粒之表面上形成的第二碳層中。

【0261】 由於第二碳含於第二碳層中，因此可強化機械特性，即使在電極在充電及放電期間膨脹之後亦可確保極佳導電性，且抑制與電解質之副反應，使得有可能增強鋰二次電池之充電及放電容量、初始充電及放電效率以及容量保持率。

【0262】 另外，可控制第二碳層之厚度或碳量，使得有可能實現適當導電性以及防止壽命特徵劣化，藉此實現高容量之負極活性材料。

【0263】 另外，第二碳複合物中之碳(C)含量可相對小於第一複合物中之碳(C)含量。

【0264】 以第二複合物之總重量計，第二複合物中之碳(C)含量可為3重量%至15重量%，較佳為3重量%至10重量%，更佳為3重量%至8重量%，最佳為5重量%至8重量%。

【0265】 若第二複合物中之碳(C)含量小於上述範圍，則第二碳層之厚度過

薄，使得導電性之所需影響及體積膨脹之抑制可能不顯著，且可能發生不可逆反應，從而導致放電容量顯著降低的問題。另外，若第二複合物中之碳(C)含量超出上述範圍，則第二碳層之厚度過厚，使得鋰離子幾乎不分離。在此類情況下，鋰二次電池之初始效率及放電容量可降低。

【0266】 第二碳層之厚度可為10 nm至150 nm，較佳為20 nm至100 nm，更佳為20 nm至80 nm。若第二碳層之厚度滿足上述範圍，則可有效防止或減輕第二複合物之粉碎且有效防止第二矽粒與電解質之間的副反應，藉此進一步增強鋰二次電池之效能。

【0267】 若第二碳層之厚度等於或超過該範圍內之上述下限，則可實現導電性增強。若其等於或低於該範圍內之上述上限，則可抑制鋰二次電池之容量降低。

【0268】 用於量測第二碳層之平均厚度的方法如上文所描述。

【0269】 第二碳層可包含選自由非晶碳、結晶碳、石墨烯、還原氧化石墨烯、碳奈米管及碳奈米纖維組成之群的至少一者。具體而言，第二碳層可包含選自由非晶碳及結晶碳組成之群的至少一者。第二碳層之類型如針對第一碳層所描述。

【0270】 第二碳層可包含一或多個碳層。

【0271】 當第二複合物包含一或多個層之第二碳層時，可在維持碳層外部形狀的同時沿著碳層的整個外部形狀薄且均勻地形成各碳層。一部分或大部分第二碳層可包圍矽複合氧化物之整個表面。在此類情況下，當第二碳層在矽複合氧化物之表面上薄且均勻地形成時，可增強第二複合物或負極活性材料中所含之顆粒之間的電接觸。

【0272】 具體而言，若第二複合物之第二碳層包含二層或多於二層之多層，則其可包含第二-第一碳層及第二-第二碳層。

【0273】 第二-第一碳層及第二-第二碳層之類型係如上文所描述。此處，第二-第一碳層及第二-第一碳層之類型可彼此不同。

【0274】 第二複合物之平均粒徑(D_{50})可為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 至 $15\text{ }\mu\text{m}$ ，較佳 $3\text{ }\mu\text{m}$ 至 $12\text{ }\mu\text{m}$ ，更佳 $4\text{ }\mu\text{m}$ 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，甚至更佳 $4\text{ }\mu\text{m}$ 至 $7\text{ }\mu\text{m}$ ，最佳 $4\text{ }\mu\text{m}$ 至 $6\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0275】 若平均粒徑(D_{50})小於上述範圍，則可由於在使用第二複合物製備負極漿料(負極活性材料組成物)期間第二複合物之顆粒聚集而使分散性劣化。另一方面，若 D_{50} 超出上述範圍，則由鋰離子充電引起的複合顆粒膨脹變得嚴重，且複合物顆粒之間的黏結能力及顆粒與集電器之間的黏結能力由於重複充電及放電而劣化，以致壽命特徵可能顯著減少，且活性可因比表面積降低而劣化。

【0276】 另外，根據一實施例，第二複合物可具有複合結構，其中同時含有第二矽粒、第二氧化矽及矽酸鎂，同時使此等組分均勻地分散。另外，含於第二複合物中之各組分或其粒度可在特定範圍內調節。若第二矽粒、第二氧化矽及矽酸鎂顆粒中之各者的尺寸過大，則可存在無法充分展現作為第二複合物之所要功能的問題。

【0277】 同時，第二複合物可具有 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、較佳 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 、更佳 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積(布魯諾爾-艾米特-泰勒法；BET)。若第二複合物之比表面積小於上述範圍，則鋰二次電池之充輸出特徵可能劣化。若其超出上述範圍，則可能難以製備適合應用於鋰二次電池之負極集電器的負極活性漿料，與電解質之接觸面積增大，且可加速電解質之分解反應或可引起鋰二次電池之副反應。

【0278】 第二複合物可具有 $1.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 至 $2.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 、較佳 $2.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 至 $2.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 、更佳 $2.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 至 $2.4\text{ g}/\text{cm}^3$ 之密度。密度可視第二碳層之塗佈量而變化。在此類情況下，密度可指真實密度。量測方法如上所述。

【0279】 若第二複合物之密度滿足上述範圍，則增強電解質溶液之可浸漬

性，藉此有可能進一步增強鋰二次電池之初始充電及放電容量及壽命特徵。

【0280】 同時，根據一實施例，第二複合物除鎂之外亦可包含含有其他金屬之矽酸鹽。其他金屬可為選自由以下組成之群的至少一者：鹼金屬、鹼土金屬、第13至16族元素、過渡金屬、稀土元素及其組合。其特定實例可包括Li、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Cr、Mo、W、Fe、Pb、Ru、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ge、P、As、Sb、Bi、S及Se。

【0281】 在負極中使用第二複合物之鋰二次電池可進一步增強其放電容量、初始效率及容量保持率。

【0282】 根據一實施例，具有所需物理特性之矽-碳混合物，特別是矽-碳混合物(1)及(2)可各自藉由適當選擇及調整因為第一複合物之第一複合物(1)及(2)中之至少一者以及第二複合物來獲得。

【0283】 舉例而言，矽-碳混合物可包含第一複合物(1)及第二複合物。

【0284】 或者，矽-碳混合物可包含第一複合物(2)及第二複合物。

【0285】 或者，矽-碳混合物可包含第一複合物(1)、第一複合物(2)及第二複合物。

[用於製備矽-碳混合物之方法]

【0286】 用於製備根據一實施例之矽-碳混合物之方法包含獲得第一複合物之第一步驟；獲得第二複合物之第二步驟；及將該第一複合物與該第二複合物混合之第三步驟，其中該第一複合物包含第一矽粒及第一碳，且該第二複合物包含第二矽粒、矽酸鎂及第二碳。

【0287】 根據用於製備矽-碳混合物之方法，蝕刻條件及碳塗佈條件可以各種方式調整，藉此有可能以各種方式調整及最佳化矽-碳混合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)及其物理特性，諸如比表面積、密度及孔隙度。因此，可進一步增強鋰二次電池之效能且進一步增強可靠性。

【0288】另外，該製備方法之優點在於，可經由步驟最少之連續方法達成大規模生產。

獲得第一複合物之第一步驟

【0289】首先，用於製備矽-碳混合物之方法包含獲得包含第一矽粒及第一碳之第一複合物的第一步驟。

【0290】獲得第一複合物之第一步驟可包含：使用蝕刻溶液蝕刻第一以矽為主之原材料粉末的第一-第一步驟，該蝕刻溶液含有含氟(F)原子之化合物；藉由過濾及乾燥由蝕刻獲得之產物而獲得矽複合物之第一-第二步驟；及使用化學熱分解沈積方法在矽複合物內部形成第一碳及在矽複合物之表面上形成第一碳層以獲得第一複合物的第一-第三步驟。

【0291】第一-第一步驟可包含使用含有含氟(F)原子之化合物之蝕刻溶液蝕刻第一以矽為主之原材料粉末。

【0292】第一以矽為主之原材料粉末可包括包含能夠與鋰反應之矽的粉末，例如包含矽、氧化矽及二氧化矽中之至少一者的粉末。

【0293】具體而言，第一以矽為主之原材料粉末可包含例如選自矽、氧化矽及二氧化矽中之至少二者。具體而言，第一以矽為主之原材料粉末可包含由式 SiO_x ($0.9 \leq x < 1.2$) 表示之低級氧化矽粉末。

【0294】第一以矽為主之原材料粉末可為藉由氣相方法製備之非晶形或結晶 SiO_x (矽晶體尺寸：約2 nm至3 nm)。作為中值直徑，第一以矽為主之原材料粉末之平均粒徑可為約0.5 μm 至30 μm ，較佳0.5 μm 至25 μm ，更佳0.5 μm 至10 μm 。

【0295】若第一以矽為主之原材料粉末之平均粒徑小於上述範圍，則體積密度可能太小，從而使每單位體積之充電及放電容量劣化。若第一以矽為主之原材料粉末之平均粒徑超出上述範圍，則可能難以製造電極，或其可自集電器分層。平均粒徑可為藉由雷射光繞射量測粒度分佈中的 D_{50} (亦即，累積重量為50%

時之粒徑)。

【0296】 另外，該方法可進一步包含藉由使用化學熱分解沈積方法在第一以矽為主之原材料粉末的表面上形成碳層。因此，上面已形成碳層之第一以矽為主之原材料粉末可用作以矽為主之原材料粉末。

【0297】 具體而言，一旦已在包含矽粒之第一以矽為主之原材料粉末的表面上形成碳層，便可進行第一-第一步驟之蝕刻步驟。在此類情況下，可存在如下優點：可達成均一蝕刻且可獲得高產率。

【0298】 形成碳層之步驟可藉由類似於或等同於在下文所描述的用於製備第一複合物之方法的第一-第三步驟中形成第一碳層之方法的方法進行。

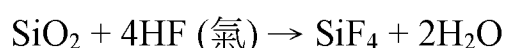
【0299】 蝕刻步驟可包含乾式蝕刻及濕式蝕刻。

【0300】 若使用乾式蝕刻，則可進行選擇性蝕刻。

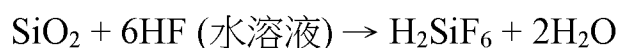
【0301】 藉由蝕刻步驟溶解且溶離第一以矽為主之原材料粉末之氧化矽，從而形成孔隙。

【0302】 另外，可認為孔隙係由以下反應流程2及3形成。

[反應流程 2]



[反應流程 3]



【0303】 可形成孔隙(空隙)，其中藉由如同上述反應流程之反應機制，溶解二氧化矽且以 SiF_4 及 H_2SiF_6 形式移除。

【0304】 另外，視蝕刻程度而定，可移除第一複合物中所含之氧化矽、例如二氧化矽，且其中可形成孔隙。

【0305】 孔隙形成程度可因蝕刻程度而異。

【0306】 另外，矽複合物在蝕刻後的O/Si比率及比表面積可分別發生顯著

變化。另外，其中形成孔隙之矽複合物的比表面積及密度在碳塗佈之前與之後可發生顯著變化。

【0307】 可經由蝕刻獲得在矽複合物顆粒之表面上、或其表面上及內部形成有多個孔隙的矽複合物粉末。

【0308】 此處，蝕刻係指其中第一以矽為主之原材料粉末用含有含氟(F)原子之化合物之蝕刻溶液處理的製程。

【0309】 含有氟原子之常用蝕刻溶液可在無損作用的範圍內無限制地用作含有含氟(F)原子之化合物之蝕刻溶液。

【0310】 具體而言，含氟(F)原子之化合物可包含選自由HF、NH₄F及HF₂組成之群的至少一者。由於使用含氟(F)原子之化合物，蝕刻步驟可更快速地進行。

【0311】 蝕刻溶液可進一步包含選自由以下組成之群的一或多種酸：有機酸、硫酸、鹽酸、磷酸、硝酸及鉻酸。

【0312】 作為蝕刻條件，攪拌溫度(加工溫度)可為例如10℃至90℃，較佳10℃至80℃，更佳20℃至70℃。

【0313】 在蝕刻後獲得之矽複合物可包含第一矽粒。

【0314】 可經由蝕刻獲得在矽複合物顆粒之表面上、內部或二者形成有多個孔隙的矽複合物。此處，矽複合物可具有三維(3D)結構，其中第一矽粒中之二者或多於二者彼此組合。

【0315】 另外，其特徵在於矽複合物之平均粒徑幾乎不因蝕刻而改變。

【0316】 亦即，蝕刻之前第一以矽為主之原材料粉末之平均粒徑及藉由蝕刻獲得之矽複合物之平均粒徑大致相同。第一以矽為主之原材料粉末之平均粒徑與矽複合物之平均粒徑的差異(變化)可在約5%內。

【0317】 另外，蝕刻可降低矽複合物之表面上存在的氧數目。亦即，經由蝕刻可顯著降低矽複合物之表面上的氧分率且減小表面電阻。在此類情況下，可

進一步增強鋰二次電池之電化學特徵、尤其壽命特徵。

【0318】 另外，因為選擇性蝕刻移除大量氧化矽(二氧化矽)，所以第一矽粒可在其表面上包含相比於氧(O)極高分率的矽(Si)。亦即，矽複合物中存在之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)可顯著減少。在此情況下，可獲得具有優良容量保持率及增強之放電容量以及初始效率的鋰二次電池。

【0319】 另外，可在移除氧化矽(二氧化矽)的位置形成孔隙或空隙。因此，與蝕刻之前第一以矽為主之原材料粉末之比表面積相比，矽複合物之比表面積可能增加。

【0320】 根據一個實施例，諸如元素含量及比表面積之物理特性在蝕刻步驟前後可變化。亦即，第一以矽為主之原材料粉末在蝕刻步驟之前與矽複合物在蝕刻步驟之後的諸如元素含量及比表面積之物理特性可不同。

【0321】 此處，除非另外說明，否則在蝕刻步驟之後且在碳塗佈之前的矽複合物及第二矽複合物具有多孔結構。

【0322】 在蝕刻步驟後矽複合物之內部孔隙度可為10%至50%，較佳為15%至50%，更佳為20%至50%。

【0323】 若矽複合物之內部孔隙度滿足上述範圍，則可更有利於實現所需作用。

【0324】 在用於製備第一矽複合物之方法中，第一-第三步驟可包含將藉由蝕刻獲得之產物過濾且乾燥以獲得矽複合物。可藉由常用方法進行過濾及乾燥步驟。

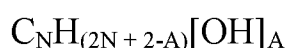
【0325】 在用於製備第一複合物之方法中，第一-第三步驟可包含藉由使用化學熱分解沈積方法在矽複合物內部形成第一碳及在矽複合物之表面上形成第一碳層以製備第一複合物。

【0326】 第一碳層可包含選自由非晶碳、結晶碳、石墨烯、還原氧化石墨

烯、碳奈米管及碳奈米纖維組成之群的至少一者。

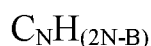
【0327】在矽複合物內部形成第一碳且在矽複合物之表面上形成第一碳層的步驟可如下來進行：注入至少一種選自由以下式1至式3表示之化合物的碳源氣體，及在第一-第二步驟中獲得之矽複合物呈氣態在400°C至1,200°C下進行反應。

[式 1]



在式 1 中，N 為 1 至 20 之整數且 A 為 0 或 1，

[式 2]



在式 2 中，N 為 2 至 6 之整數，且 B 為 0 至 2 之整數，且

[式 3]



在式 3 中，x 為 1 至 20 之整數，y 為 0 至 25 之整數，且 z 為 0 至 5 之整數。

【0328】由式1表示之化合物可為選自由以下組成之群的至少一者：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、甲醇、乙醇、丙醇、丙二醇及丁二醇。由式2表示之化合物可為選自由以下組成之群的至少一者：乙烯、乙炔、丙烯、丁烯、丁二烯及環戊烯。由式3表示之化合物可為選自由以下組成之群的至少一者：苯、甲苯、二甲苯、乙苯、萘、蒽及二丁基羥基甲苯(BHT)。

【0329】碳源氣體可進一步包含至少一種選自氫氣、氮氣、氬氣及氦氣之惰性氣體。

【0330】反應可例如在400°C至1,200°C，特定而言，500°C至1,100°C，更特定而言，600°C至1,000°C下進行。

【0331】可根據熱處理溫度、熱處理期間的壓力、混合氣體的組成及碳塗

層的所需量，適當調整反應時間(或熱處理時間)。舉例而言，反應時間可為10分鐘至100小時，特定而言，30分鐘至90小時，更特定而言，50分鐘至40小時，但其不限於此。

【0332】 根據用於製備根據一實施例之第一複合物的方法，即使在相對較低溫度下，亦可經由碳源氣體之氣相反應在矽複合物之表面上形成薄且均勻之第一碳層。另外，因此形成之第一碳層中基本上不會發生分離反應。

【0333】 另外，由於第一碳層係使用化學熱分解沈積方法經由氣相反應在矽複合物之整個表面上均勻地形成，因此可形成具有高結晶度之碳薄膜(碳層)。

【0334】 另外，碳可使用化學熱分解沈積方法經由氣相反應塗佈(嵌入)於藉由第一-第一步驟及/或第一-第二步驟之蝕刻形成的多個孔隙中，使得可控制第一複合物及矽-碳混合物之孔隙度，且可實現所要作用。

【0335】 因此，當包含第一複合物之矽-碳混合物用作負極活性材料時，負極活性材料之導電性可在不改變結構之情況下增強。

【0336】 根據一實施例，當含有碳源氣體及惰性氣體之反應氣體供應至矽複合物時，反應氣體可穿透至矽複合物之孔隙中，其中第一碳在矽複合物內部充分形成(塗佈或嵌入)，且第一碳層形成於矽複合物之表面上。因此，負極活性材料之導電性可得到增強。

【0337】 第一複合物之比表面積可隨碳塗佈之量而減小。

【0338】 此外，可視需要藉由調整蝕刻條件及/或碳塗佈條件來控制第一複合物之孔隙度，且此外，可控制矽-碳混合物之孔隙度。亦即，隨著碳滲透且填充矽複合物之孔隙，且隨著碳層在矽複合物之表面上形成，可獲得具有受控孔隙度之第一複合物，特定言之，第一複合物(1)及第一複合物(2)。可藉由此方法根據鋰二次電池所需之特徵最佳化矽-碳混合物之孔隙度。

【0339】 含石墨烯材料之結構可為層、奈米片類型、或其中混合若干個薄

片之結構。

【0340】 若在矽複合物之整個表面上均勻地形成包含含石墨烯材料之第一碳層，則可抑制體積膨脹，因為具有增強之導電性且具有可撓性可供體積膨脹的含石墨烯材料直接在第一矽粒之表面上生長。另外，第一碳層之塗佈可降低矽直接接觸電解質之機率，從而減少固體電解質界面相(SEI)層之形成。

【0341】 同時，在蝕刻之後形成的大量孔隙塗佈碳之後，第一碳可插入至第一複合物之表面及內部孔隙中。

【0342】 在碳塗佈之後第一複合物之孔隙度如上文所描述。

【0343】 另外，根據一實施例，在第一-第三步驟(其中第一碳在步驟第一-第三中形成於矽複合物內部，且第一碳層形成於矽複合物之表面上)之後，第一複合物中之一或多者可彼此組合，形成聚集體。其可進一步包含對第一複合物進行粉碎及分級以使得第一複合物之平均粒徑為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 至 $15\text{ }\mu\text{m}$ 。可進行分級以調整第一複合物之粒度分佈，其中可使用乾式分級、濕式分級或利用篩網進行之分級。在乾式分級中，利用空氣流依序或同時進行分散、分離、收集(分離固體與氣體)及排出的步驟，其中在分級之前，可進行預處理(調整水分、分散性、濕度及其類似者)，以免因顆粒之間的干擾、顆粒形狀、氣流擾動、速度分佈及靜電影響及其類似者引起分級效率降低，藉此調整所用空氣流中之水分或氧濃度。另外，可藉由對第一複合物進行一次性粉碎及分級獲得所需粒度分佈。在粉碎之後，用分級機或篩網有效地將粗粉末部分與顆粒部分分開。

獲得第二複合物之第二步驟

【0344】 用於製備根據一實施例之矽-碳混合物之方法包含獲得第二複合物之第二步驟，該第二複合物包含第二矽粒、矽酸鎂及第二碳。

【0345】 用於獲得第二複合物之方法包含：藉由使用第二以矽為主之原材料及以鎂為主之原材料獲得矽複合氧化物之第二-第一步驟；對矽複合氧化物進

行粉碎及/或分級以獲得矽複合氧化物粉末之第二-第二步驟；以及藉由使用化學熱分解沈積方法在矽複合氧化物粉末之表面上形成第二碳層以獲得第二複合物的第二-第三步驟。

【0346】 用於製備第二複合物之方法的優點在於，可經由步驟最少之連續方法達成大規模生產。

【0347】 具體而言，在用於製備第二複合物之方法中，第二-第一步驟可包含藉由使用以矽為主之原材料及以鎂為主之原材料獲得矽複合氧化物。第二-第一步驟可藉由例如使用韓國特許公開專利公開案第2018-0106485號中所述之方法進行。

【0348】 此外，第二以矽為主之原材料可與第一以矽為主之原材料相同或類似。

【0349】 矽複合氧化物可包含矽酸鎂。

【0350】 具體而言，可將第二以矽為主之原材料及以鎂為主之原材料加熱以在不同溫度下蒸發，接著可沈積且冷卻以獲得矽複合氧化物。

【0351】 第二以矽為主之原材料粉末可包含選自矽、氧化矽及二氧化矽中之至少一者。

【0352】 以鎂為主之原材料可包含金屬鎂。

【0353】 同時，第二以矽為主之原材料之平均粒徑不受限制。例如，矽粉末之平均粒徑可為5 μm 至50 μm 、10 μm 至40 μm 或15 μm 至30 μm ，且二氧化矽粉末之平均粒徑可為5 nm至50 nm、10 nm至40 nm或15 nm至30 nm。

【0354】 若使用具有上述範圍內之平均粒徑的第二以矽為主之原材料，則二氧化矽之沈積及蒸發變得均勻，藉此可獲得精細的第二矽粒。

【0355】 可將第二以矽為主之原材料及以鎂為主之原材料各自可置於真空反應器中之坩堝中，且加熱以在不同溫度下蒸發，接著可沈積且冷卻以獲得矽複

合氧化物。

【0356】 第二以矽為主之原材料之加熱及蒸發可在900°C至1,800°C、較佳1,000°C至1,600°C、更佳1,200°C至1,600°C下在0.0001托(Torr)至2托之壓力下進行。若溫度低於上述範圍，則可能難以進行反應，藉此降低生產率。若其超出上述範圍，則可降低反應性。

【0357】 以鎂為主之原材料的加熱及蒸發可在500°C至1,100°C、600°C至1,000°C或650°C至900°C下在0.0001托至2托之壓力下進行。

【0358】 若第二以矽為主之原材料及以鎂為主之原材料的加熱及蒸發滿足上述範圍，則可產生精細的第二矽粒及精細的矽酸鎂顆粒，從而可獲得具有所要 SiO_x ($0.4 \leq x \leq 2$)組成之氧化矽(氧化矽化合物)。

【0359】 同時，沈積可在300°C至800°C、較佳400°C至700°C下進行。

【0360】 冷卻可藉由用水冷快速冷卻至室溫進行。另外，其可在注入惰性氣體時在室溫下進行。惰性氣體可為選自二氧化碳氣體、氬氣(Ar)、氦氣(He)、氮氣(N_2)及氫氣(H_2)中之至少一者。

【0361】 將第二以矽為主之原材料及以鎂為主之原材料加熱且蒸發，且接著在反應器中沈積至基板上以經由顆粒之均一氣相反應合成矽複合氧化物；因此，可防止由於鎂如在固態反應中局部過量混合而產生之放熱反應導致第二矽快速生長。

【0362】 同時，其可進一步包含矽複合氧化物之熱處理。

【0363】 熱處理可在700°C至950°C下進行。具體而言，熱處理可在800°C至950°C、較佳900°C至930°C下進行1小時至10小時或1小時至5小時。

【0364】 根據一實施例之第二-第二步驟可進一步包含對第二-第一步驟中所獲得之矽複合氧化物進行粉碎及/或分級以具有3 μm 至15 μm 之平均粒徑。

【0365】 更具體而言，可粉碎第二-第一步驟中獲得之矽複合氧化物，且可

進行粉碎以使得經熱處理之矽複合氧化物的平均粒徑(D_{50})為 $3\text{ }\mu\text{m}$ 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，具體而言， $3\text{ }\mu\text{m}$ 至 $8\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0366】對於粉碎，可使用此項技術中熟知之粉碎設備。舉例而言，可使用選自由以下組成之群的至少一者來進行粉碎：噴射磨機、球磨機、攪拌介質磨機、輥磨機、錘磨機、針磨機、盤磨機、膠磨機及霧化器研磨機。

【0367】具體而言，粉碎可使用移動粉碎介質(諸如球及珠粒)之球磨機或攪拌介質磨機進行，以藉由使用由動能供應之衝擊、摩擦或壓縮力粉碎待粉碎之物體，或使用藉由輥子使用壓縮力進行粉碎之輥磨機進行。另外，可使用噴射磨機，其使得待粉碎之物體以高速與內部材料碰撞或彼此碰撞，從而藉由碰撞供應之衝擊力進行粉碎。另外，可使用錘磨機、針磨機或盤磨機。另外，可使用利用剪切力之膠磨機或霧化器研磨機作為高壓濕式反衝擊式分散器。

【0368】另外，可使用選自乾式分級、濕式分級或利用篩網進行之分級中的至少一者進行分類。

【0369】根據一實施例，可使用裝備有旋風器以及噴射磨機之乾燥分級。

【0370】在噴射磨機中，分散、分離(細粒與粗粒之分離)、收集(固體與氣體之分離)及排出之方法可使用空氣流依次進行。在此類情況下，顆粒之間的干擾、顆粒形狀、空氣流擾動、速度分佈及靜電影響不應減弱分級效率。

【0371】亦即，空氣流可在分級之前經預處理(用於調節水分、分散性、濕度及其類似者)以調節水分及氧氣之濃度。

【0372】另外，可藉由進行一次性粉碎及分級獲得所需粒度分佈。

【0373】在用於製備第二複合物之方法中，第二-第三步驟可包含使用化學熱分解沈積方法在矽複合氧化物粉末之表面上形成第二碳層以獲得第二複合物。

【0374】除矽複合氧化物粉末之表面以外，第二碳層可形成於選自由以下

組成之群的至少一個顆粒之表面上：第二矽粒、矽酸鎂(顆粒)及構成矽複合氧化物粉末之第二氧化矽(顆粒)。

【0375】 第二碳層可包含選自由非晶碳、結晶碳、石墨烯、還原氧化石墨烯、碳奈米管及碳奈米纖維組成之群的至少一者。

【0376】 形成第二碳層之步驟可以與第一-第三步驟相同之方式進行。

【0377】 另外，根據一實施例，在第二-第三步驟之後(在第二-第三步驟中形成第二碳層之後)，其可進一步包含對第二複合物進行粉碎及分級以使得第二複合物具有所要平均粒徑。粉碎及分級步驟如上文所描述。

第三步驟

【0378】 用於製備矽-碳混合物之方法包含將第一複合物及第二複合物混合之第三步驟。

【0379】 第一複合物與第二複合物之混合重量比可為90:10至5:95、90:10至10:90、90:10至20:80、90:10至60:40、90:10至65:35或90:10至70:30。若第一複合物與第二複合物之混合重量比滿足上述範圍，則可最佳化矽-碳混合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)。因此，可實現具有所需特性之矽-碳混合物。

【0380】 若第一複合物與第二複合物之混合重量比在上述範圍之外，則難以實現所需作用，且特定而言，鋰二次電池之循環特徵可能劣化。

【0381】 混合可藉由至少一種選自乾式混合及濕式混合之方法進行。

【0382】 根據一實施例，混合可使用例如共旋轉混合器進行以製備含有混合相顆粒之粉末。混合期間之旋轉速度可為1,000至3,000 rpm，例如約2,000 rpm，且混合時間可為2分鐘至20分鐘，較佳3分鐘至10分鐘，更佳5分鐘至8分鐘，例如約6分鐘。若混合速度及混合時間在上述範圍內，則第一複合物及第二複合物可有效且均勻地混合。

【0383】 同時，根據一實施例，可藉由製備方法製備矽-碳混合物，該製備

方法包含將在第一-第二步驟中獲得之矽複合物與在第二-第二步驟中獲得之矽複合氧化物粉末混合以製備矽複合物混合物；及在矽複合物混合物上形成碳層。

【0384】 在矽複合物混合物中，在第一-第二步驟中獲得之矽複合物與在第二-第二步驟中獲得之矽複合氧化物粉末的混合重量比可為90:10至5:95、90:10至10:90、90:10至20:80、90:10至60:40、90:10至65:35或90:10至70:30。若矽複合物混合物之混合重量比滿足上述範圍，則可最佳化矽-碳混合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)。因此，可實現具有所需特性之矽-碳混合物。

【0385】 另外，在矽複合物混合物上形成碳層之步驟可以與第一-第三步驟相同或類似之方式進行。該方法可進一步包含粉碎在形成碳層之後獲得之粉末的步驟(粉碎步驟)。粉碎步驟如上文所描述。

負極活性材料

【0386】 根據一實施例之負極活性材料可包含矽-碳混合物。

【0387】 另外，負極活性材料可進一步包含以碳為主之負極材料，具體而言，以石墨為主之負極材料。

【0388】 當負極活性材料作為矽-碳混合物與以碳為主之負極材料(例如以石墨為主之負極材料)的混合物使用，負極活性材料之電阻可減小，而與充電有關之膨脹應力可同時緩解。以碳為主之負極材料可包含例如選自由以下組成之群的至少一者：天然石墨、合成石墨、軟碳、硬碳、中間相碳、碳纖維、碳奈米管、熱解碳、焦炭、玻璃碳纖維、燒結有機高分子化合物及碳黑。

【0389】 以負極活性材料之總重量計，以碳為主之負極材料的含量可為5重量%至70重量%，較佳10重量%至60重量%，更佳10重量%至50重量%。

【0390】 另外，若具有20 nm或更小(例如，15 nm或更小)之微晶尺寸的矽粒與通常具有低體積膨脹之以石墨為主之材料混合使用，則僅矽粒不引起大的體積膨脹；因此，可獲得循環特徵優良之鋰二次電池。

鋰二次電池

【0391】 根據一實施例，提供包含負極活性材料之負極及包含該負極之鋰二次電池。

【0392】 鋰二次電池可包含正極、負極、插入正極與負極之間的隔板以及其中溶解鋰鹽之非水性液體電解質。負極活性材料可包括包含矽-碳混合物之負極活性材料。

【0393】 負極可僅由負極混合物構成，或可由負極集電器及支撐在上面之負極混合物層(負極活性材料層)構成。類似地，正極可僅由正極混合物構成，或可由正極集電器及支撐在上面之正極混合物層(正極活性材料層)構成。另外，負極混合物及正極混合物各自可進一步包含導電劑及黏結劑(黏結劑)。

【0394】 所屬領域中已知之材料可用作構成負極集電器之材料及構成正極集電器之材料。所屬領域中已知之材料可用作添加至負極及正極之黏結劑及導電材料。

【0395】 若負極由集電器及支撐在上面之活性材料層構成，則可藉由在集電器之表面上塗佈包含矽-碳混合物之負極活性材料組成物且將其乾燥來製備負極。

【0396】 另外，鋰二次電池包含非水性液體電解質，其中非水性液體電解質可包含非水性溶劑及溶解於非水性溶劑中之鋰鹽。所屬領域中常用之溶劑可用作非水性溶劑。具體而言，可使用非質子性有機溶劑。非質子性有機溶劑之實例包括環狀碳酸酯，諸如碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯及碳酸仲丁酯；環狀羧酸酯，諸如呋喃酮；鏈狀碳酸酯，諸如碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯及碳酸二甲酯；鏈狀醚，諸如1,2-甲氧基乙烷、1,2-乙氧基乙烷及乙氧基甲氧基乙烷；及環狀醚，諸如四氫呋喃及2-甲基四氫呋喃。其可單獨使用或二者或更多者組合使用。

【0397】 鋰二次電池可包含非水性鋰二次電池。

【0398】 使用根據一實施例之矽-碳混合物之負極活性材料及鋰二次電池可增強充電及放電容量，以及初始充電及放電效率，以及容量保持率。

本發明之模式

【0399】 在下文中，將參考實例來詳細地描述本發明。以下實例僅說明本發明，且本發明之範疇不限於此。

<製備第一複合物>

製備實例 3-1

【0400】 (1)步驟1-1：將使用矽粉末及二氧化矽粉末藉由氣相沈積製備且具有下表1中所示之物理特性之50 g氧化矽(SiO_x ， $x = 0.9$)粉末(其為氧化矽(含氧之矽化合物)(製備實例1-1))分散於水中。在以300 rpm之速度攪拌的同時，添加50 ml 40重量%之HF水溶液作為蝕刻溶液以蝕刻以矽為主之原材料(第一以矽為主之原材料)粉末1小時。(2)步驟1-2：將藉由上述蝕刻獲得之產物過濾且在150°C下乾燥2小時以製備乾燥之複合物。接著，為控制複合物之粒度，使用研鉢將其壓碎以具有4.5 μm 之平均粒徑，從而製備具有如下表2中所示之各組分含量及物理特性的多孔矽複合物(製備實例2-1)。

【0401】 (3)步驟1-3：將10 g多孔矽複合物置放在管狀電爐內部，且使氬氣(Ar)及甲烷氣體分別以1公升/分鐘之速率流動。將其維持在900°C下1小時且接著冷卻至室溫，藉此在矽複合物內部形成第一碳及在矽複合物之表面上形成第一碳層，從而製備具有下表3中所示之各組分含量及物理特性的第一矽-碳複合物。

【0402】 (4)步驟1-4：為控制第一矽-碳複合物之粒度，將其藉由機械方法粉碎且分級以具有5.0 μm 之平均粒徑，藉此製備具有下表3中所示之各組分含量及物理特性的第一複合物。

製備實例 3-2 至 3-7

【0403】 除具有如下表2中所示之各組分含量及物理特性的多孔矽複合物

(製備實例2-2至2-5)各自用於調整複合物之各組分含量及物理特性以外，具有下表3中所示之複合物之各組分含量及物理特性的第一複合物(製備實例3-2至3-7)各以與製備實例3-1中相同之方式製備。

製備實例 3-8 至 3-10

【0404】 除具有如下表2中所示之各組分含量及物理特性的多孔矽複合物(製備實例2-2至2-5)各自用於調整複合物之各組分含量及物理特性且將10 g多孔矽複合物置放在管狀電爐內部，且使氬氣(Ar)及乙烯氣體分別以0.5公升/分鐘之速率流動，維持在750℃下2小時且接著冷卻至室溫，藉此在矽複合物內部形成第一碳及在矽複合物之表面上形成第一碳層以外，具有下表3中所示之複合物之各組分含量及物理特性的第一複合物(製備實例3-8至3-10)各以與製備實例3-1中相同之方式製備。

<製備第二複合物>

製備實例 4-1

【0405】 (1)步驟2-1：將8 kg平均粒度為20 μm 之矽粉末及16 kg平均粒度為20 nm之二氧化矽粉末添加至50 kg水中，攪拌12小時以均勻混合其且接著在200℃下乾燥24小時，以獲得原材料粉末混合物。

【0406】 分別將原材料粉末混合物及2 kg金屬鎂置於真空反應器中之坩堝-A及坩堝-B中。在壓力降低至0.1托後，坩堝-A之溫度升高至1,500℃，且坩堝-B之溫度升高至900℃，隨後反應5小時。

【0407】 經由高溫氣相中之反應沈積至反應器內部之基板上的矽複合氧化物塊體藉由水冷基板快速冷卻至室溫。

【0408】 (2)步驟2-2：藉由機械方法粉碎矽複合氧化物塊體以控制粒度，從而獲得平均粒徑為6 μm 之矽複合氧化物粉末。

【0409】 (3)步驟2-3：將50 g矽複合氧化物粉末置放在管狀電爐內部，且使

氬氣(Ar)及甲烷氣體分別以1公升/分鐘之速率流動，維持在900°C下1小時，藉此製備具有如下表4中所示之複合物之各組分含量及物理特性的第二複合物(製備實例4-1)。

製備實例 4-2

【0410】 除如下表4中所示調整複合物之各組分含量及物理特性以外，以與製備實例4-1相同之方式製備第二複合物(製備實例4-2)。

實例 1

矽-碳混合物之製備

【0411】 將製備實例3-1之第一複合物及製備實例4-1之第二複合物以90:10之重量比混合。此處，混合使用共旋轉混合器(THINKY MIXER)進行以製備含有由第一複合物及第二複合物構成之混合相顆粒的粉末。混合在約2,000 rpm之旋轉速度下進行，持續約6分鐘之混合時間。由此製備之矽-碳混合物之物理特性展示於下表5及7中。

鋰二次電池之製造

【0412】 分別製備包含矽-碳混合物作為負極活性材料之負極及電池(鈕扣電池)。

【0413】 將負極活性材料、作為導電材料之Super-P及丙烯酸以80:10:10之重量比與水混合以製備具有45%固體含量之負極活性材料組成物。

【0414】 將負極活性材料組成物應用於具有18 μm 厚度之銅箔上且乾燥以製備具有70 μm 厚度之電極。將塗有電極之銅箔衝壓成具有14 mm直徑之圓形形狀以製備鈕扣電池用之負極板。

【0415】 同時，使用具有0.3 mm厚度之金屬鋰箔作為正極板。

【0416】 使用具有25 μm 厚度之多孔聚乙烯片作為隔板。作為電解質，使用其中LiPF₆已以1 M之濃度溶解於碳酸仲乙酯(EC)與碳酸二仲乙酯(DEC) 1:1體積

比之混合溶劑中的液體電解質。利用上述組分製造具有3.2 mm厚度及20 mm直徑之鈕扣電池(電池)。

實例 2 至實例 12

【0417】除如下表5中所示改變第一複合物及第二複合物之類型、其混合重量比以及O/Si莫耳比以外，各自以與實例1中相同之方式製備矽-碳混合物及鋰二次電池。

比較實例 1

【0418】除使用單獨的製備實例3-1中獲得之第一複合物且不使用如下表6中所示之第二複合物以外，以與實例1中相同之方式製備鋰二次電池。

比較實例 2

【0419】除使用單獨的製備實例4-1中獲得之第二複合物且不使用如下表6中所示之第一複合物以外，以與實例1中相同之方式製備鋰二次電池。

比較實例 3

【0420】除如下表6中所示改變第一複合物及第二複合物之類型、其混合重量比及O/Si莫耳比以外，以與實例1中相同之方式製備矽-碳混合物及鋰二次電池。

<測試實例 1> X 射線繞射分析

Si 晶體尺寸之量測

【0421】基於X射線繞射分析中之對應於Si (220)之約 $2\theta = 47.5^\circ$ 之峰的半高全寬(FWHM)，根據以下方程式3之施勒方程式測定矽-碳混合物中之第一矽粒及第二矽粒中的Si晶體尺寸。

[方程式 3]

$$\text{晶體尺寸(nm)} = K\lambda/B\cos\theta$$

【0422】在方程式3中，K為0.9， λ 為0.154 nm，B為半高全寬(FWHM)，且

θ 為峰位置(角度)。

矽-碳混合物之晶體結構

【0423】藉由X射線繞射分析儀(Malvern Panalytical之X'Pert3)分析在實例中製備之矽-碳混合物之晶體結構。具體而言，外施電壓為40 kV且外施電流為40 mA。2 θ 範圍為10°至80°，且藉由以0.05°間隔掃描來對其進行量測。

【0424】作為分析之結果，證實實例之矽-碳混合物各具有對應於Si晶體之峰，指示其含有結晶Si，且亦觀測到MgSiO₃及SiO₂之峰。

【0425】具體而言，如自圖1之X射線繞射圖案可見，實例1之矽-碳混合物具有大約28.6°、47.5°、56.2°、69.3°及76.6°之繞射角(2 θ)之對應於Si晶體的峰，指示其含有結晶Si。另外，在30.4°及35.6°下觀測MgSiO₃之繞射角(2 θ)。在21.3°下觀測到SiO₂。

【0426】如自圖2之X射線繞射圖案可見，實例7之矽-碳混合物具有大約28.5°、47.3°、56.2°、69.2°及76.7°之繞射角(2 θ)之對應於Si晶體的峰，指示其含有結晶Si。另外，在31.0°及35.4°下觀測到MgSiO₃之繞射角(2 θ)。在21.3°下觀測到SiO₂。

<測試實例 2>電子顯微鏡分析

【0427】使用離子束掃描電子顯微鏡(FIB-SEM，聚焦離子束系統/Quanta 3D FEG)以10,000、30,000及100,000之放大率觀測製備實例2-1中製備之多孔矽複合物。結果展示於圖3至5中。

【0428】另外，使用掃描電子顯微鏡(FE-SEM，S-4700；Hitachi)以10,000之放大率觀測製備實例3-1中製備之第一複合物。結果展示於圖6中。

【0429】圖6中，亮白色顆粒指示第一矽(Si)顆粒(結晶)，且暗部分指示碳(C)。

【0430】另外，使用穿透電子顯微鏡(FE-TEM，TECNAI G2 F20)觀測製備

實例3-1中製備之第一複合物。結果展示於圖7及8中。

【0431】圖7為製備實例3-1中製備之第一複合物的FE-TEM相片。其展示明場影像之結果。圖8展示暗場影像及明場影像之結果。

【0432】如自圖7及8可見，在第一複合物之表面上形成厚度為約 27 ± 5 nm之碳塗層。

<測試實例 3> 分析組分元素之含量及複合物密度

【0433】分析第一複合物、第二複合物及矽-碳混合物中之鎂(Mg)、氧(O)、碳(C)及矽(Si)之含量。

【0434】藉由感應耦合電漿(ICP)發射譜學分析鎂(Mg)含量。藉由元素分析儀分別量測氧(O)及碳(C)之含量。矽(Si)含量為基於氧(O)及鎂(Mg)含量計算之值。

【0435】同時，使用FIB-SEM EDS (S-4700；Hitachi，QUANTA 3D FEG；FEI，EDS System；EDAX)證實矽-碳混合物中所含之組分。因此，在矽-碳混合物中觀測到Mg、C、O及Si組分。

【0436】同時，對於第一複合物及第二複合物顆粒之密度及矽-碳混合物之密度，使用Shimadzu公司製造之Acupick II1340，且在設定於 23°C 之溫度下之樣品固持器中在氮氣吹掃200次之後進行量測。

<測試實例 4> 複合物及複合物顆粒平均粒徑之量測

【0437】第一及第二複合物顆粒及矽-碳混合物顆粒之平均粒徑(D_{50})以直徑平均值 D_{50} 形式量測，亦即，當根據雷射光束繞射方法量測粒度分佈中累積體積為50%時的粒度或中值直徑。

<測試實例 5> 鋰二次電池之容量、初始效率及容量保持率之量測

【0438】實例及比較實例中所製備之單電池(鋰二次電池)各自在 0.1 C 之恆定電流下充電直至電壓達到 0.005 V 且接著在恆定電壓下電流達到 0.005 C 。接著

在0.1 C之恆定電流下放電，直至電壓達到2.0 V，量測充電容量(mAh/g)、放電容量(mAh/g)及初始效率(%)。結果展示於下表5及6中。

[方程式 4]

初始效率(%) = 放電容量/充電容量×100

【0439】 另外，實例及比較實例中所製備之單電池(鋰二次電池)各自在0.1 C之恆定電流下充電直至電壓達到4.25 V且接著在恆定電壓下電流達到0.05 C。接著在0.1 C之恆定電流下放電，直至電壓達到2.5 V。在此等條件下進行1,000次循環以根據以下方程式5量測1,000次循環後之容量保持率。

[方程式 5]

1,000 次循環後之容量保持率(%) = 1,000 次循環後之放電容量/第一次循環後之放電容量 × 100

【0440】 製備實例中製備之第一複合物及第二複合物之各元素含量及物理特性概述於以下表3及4中，且實例及比較實例中製備之混合物或複合物之各元素的含量及物理特性以及使用該混合物或複合物之鋰二次電池的特徵概述於以下表5至7中。

[表 1]

		製備實例 1-1
氧化矽(含氧之矽化合物)	O 含量(重量%)	36
	O/Si 莫耳比	0.99
	D ₅₀ (μm)	4.8
	密度(g/cm ³)	2.31
	BET (m ² /g)	3.2

[表 2]

		製備實例 2-1	製備實例 2- 2	製備實例 2-3	製備實例 2- 4	製備實例 2-5
多孔 矽複 合物	O 含量(重量 %)	0.56	5.90	20.79	11.15	12.50
	O/Si 莫耳比	0.01	0.11	0.46	0.22	0.25
	Si 微晶尺寸 (nm)	2.2	2.3	4.2	2.4	2.5
	D ₅₀ (μm)	4.5	4.7	4.8	4.6	4.7
	密度(g/cm ³)	1.71	1.76	1.84	1.81	1.81
	孔隙體積 (cm ³ /g)	0.772	0.731	0.379	0.582	0.558
	BET (m ² /g)	1,174.6	1,054.6	409.2	890.1	864.2

[表 3]

		製備實 例 3-1	製備實 例 3-2	製備實 例 3-3	製備實 例 3-4	製備實 例 3-5	製備實 例 3-6	製備實 例 3-7	製備實 例 3-8	製備實 例 3-9	製備實 例 3-10
第一複合 物	多孔矽 複合物	製備實 例 2-1	製備實 例 2-2	製備實 例 2-3	製備實 例 2-4	製備實 例 2-5	製備實 例 2-2	製備實 例 2-5	製備實 例 2-1	製備實 例 2-3	製備實 例 2-2
	C 含量 (重量%)	32	36	23	31	26	15	25	34	36	37
	O 含量 (重量%)	0.39	3.77	15.99	7.69	9.20	5.87	11.70	0.74	5.97	4.06
	O/Si 莫 耳比	0.01	0.11	0.46	0.22	0.25	0.13	0.30	0.02	0.18	0.12
	Si 微晶 尺寸(nm)	3.0	2.9	4.5	2.8	2.7	3.8	3.1	2.9	2.8	2.8
	D ₅₀ (μm)	5.0	4.2	4.9	4.5	4.7	4.8	4.6	4.9	4.7	4.5
	密度 (g/cm ³)	2.15	2.23	2.21	2.24	2.18	2.05	2.19	2.23	2.27	2.32
	BET (m ² /g)	3.5	4.1	4.3	3.7	3.1	17	4.2	3.6	3.7	3.9

[表 4]

		製備實例 4-1	製備實例 4-2
第二複合 物	C 含量(重量%)	5.1	6
	O 含量(重量%)	29.5	27.5
	Mg 含量(重量%)	5	7
	O/Si 莫耳比	0.98	0.99
	Si 微晶尺寸(nm)	6.3	6.8
	D ₅₀ (μm)	5.2	5.4
	密度(g/cm ³)	2.36	2.35
	BET (m ² /g)	6.0	5.5

[表 5]

		實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10	實例 11	實例 12
矽-碳 混合物	第一複合物	製備實 例 3-1	製備實 例 3-1	製備實 例 3-2	製備實 例 3-2	製備實 例 3-3	製備實 例 3-4	製備實 例 3-5	製備實 例 3-6	製備實 例 3-7	製備實 例 3-8	製備實 例 3-9	製備實 例 3-10
	第二複合物	製備實 例 4-1	製備實 例 4-1	製備實 例 4-2	製備實 例 4-1	製備實 例 4-2	製備實 例 4-2	製備實 例 4-1	製備實 例 4-1	製備實 例 4-2	製備實 例 4-1	製備實 例 4-2	製備實 例 4-1
	第一複合物:第 二複合物(重 量比)	90:10	60:40	70:30	80:20	80:20	60:40	70:30	40:60	50:50	60:40	80:20	70:30
	Mg 含量 (重量%)	0.5	2.0	2.1	1.0	1.3	2.8	1.5	3.1	3.5	2.1	1.4	1.5
	C 含量 (重量%)	29.3	21.2	24.2	29.8	19.8	21.1	20.1	9.2	15.4	22.6	29.9	27.5
	O 含量 (重量%)	3.6	13.1	9.7	9.5	18.4	17.2	16.2	20.1	19.2	12.2	10.3	11.7
	Mg/Si 莫耳比	0.009	0.036	0.038	0.019	0.026	0.055	0.028	0.052	0.065	0.037	0.028	0.030
	O/Si 莫耳比	0.09	0.36	0.27	0.28	0.55	0.50	0.45	0.52	0.54	0.34	0.31	0.35
	Si 微晶尺寸 (nm)	4.8	5.7	4.9	4.3	5.0	5.4	5.1	5.3	5.0	4.3	3.6	3.9
	D ₅₀ (μm)	5.0	5.1	5.2	5.2	5.1	5.1	5.0	5.1	5.0	5.1	4.8	4.7
	密度(g/cm ³)	2.18	2.28	2.31	2.26	2.24	2.26	2.29	2.24	2.27	2.29	2.29	2.34
	BET (m ² /g)	4.3	5.2	4.8	4.5	4.7	4.9	4.6	10.4	4.9	4.6	4.1	4.5
二次電 池	放電容量 (mAh/g)	1,784	1,547	1,662	1,641	1,417	1,437	1,472	1,408	1,428	1,544	1,561	1,452
	初始效率(%)	87.1	85.4	86.7	86.8	82.6	83.6	84.2	83.2	83.1	85.2	85.1	84.3
	50 次循環之後 的容量保持率 (%)	86.7	88.6	87.9	87.4	85.1	88.4	87.9	85.1	86.9	86.8	87.1	88.1

[表 6]

		比較實例 1	比較實例 2	比較實例 3
複合物/混合物	第一複合物	製備實例 3-1	×	製備實例 3-7
	第二複合物	×	製備實例 4-1	製備實例 4-2
	第一複合物:第二複合物(重量比)	10:0	0:10	1:9
	Mg 含量(重量%)	×	5.0	6.3
	C 含量(重量%)	32	5.1	7.9
	O 含量(重量%)	0.39	29.5	29.4
	Mg/Si 莫耳比	×	0.1	0.129
	O/Si 莫耳比	0.01	0.98	0.91
	Si 微晶尺寸(nm)	3.0	6.3	6.5
	D ₅₀ (μm)	5.0	5.2	5.3
	密度(g/cm ³)	2.15	2.36	2.33
	BET (m ² /g)	3.5	6.0	5.4
二次電池特徵	放電容量(mAh/g)	1,810	1,354	1,368
	初始效率(%)	87.8	81.0	82.1
	50 次循環之後的容量保持率(%)	78.4	88.6	85.4

[表 7]

二次電池之特徵	實例 10	實例 11	實例 12	比較實例 1	比較實例 2	比較實例 3
1,000 次循環後之容量保持率(%)	66	73	69	52	57	54

【0441】 如自上文表5至7可見，在使用包含第一複合物及第二複合物作為二種或更多種複合物，包含矽粒、矽酸鎂及碳且具有滿足特定範圍的氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)的矽-碳混合物的實例1至12之鋰二次電池中，當全面評估放電容量、初始效率及容量保持率時，相較於比較實例1至3之鋰二次電池，所有效能得到增強。

【0442】 具體而言，在大多數情況下，使用包含第一複合物及第二複合物且氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)為0.09至0.56之矽-碳混合物的實例1至12之鋰二次電池具有約1,400 mAh/g或更大之放電容量、約83%或更大之初始效率及約85%或更大之50次循環後之容量保持率。另外，實例10至12之鋰二次電池在1,000次循環後具有約66%或更大的容量保持率，指示鋰二次電池之效能總體

極佳，且其可靠性增強。

【0443】 相比之下，在使用僅在負極活性材料中包含第一複合物且具有0.01之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)的矽-碳混合物的比較實例1之鋰二次電池中，容量保持率為78.4%，且在1,000次循環後之容量保持率為52%，展示與實例之鋰二次電池相比顯著降低。

【0444】 另外，在使用僅在負極活性材料中包含第二複合物且具有0.98之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)的矽-碳混合物的比較實例2之鋰二次電池中，放電容量為約1,354 mAh/g，初始效率為81%，且在1,000次循環後之容量保持率為57%，展示與實例之鋰二次電池相比顯著降低。

【0445】 同時，在使用包含第一複合物及第二複合物同時具有0.91之氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)的矽-碳混合物的比較實例3之鋰二次電池中，放電容量為1,368 mAh/g，初始效率為82.1%，且在1,000次循環後之容量保持率為約54%，展示與實例之鋰二次電池相比顯著降低。

【0446】 同時，當氧(O)原子與矽(Si)原子之莫耳比(O/Si)小於0.06時，無法進行製造本身。

【0447】 此外，根據一實施例，因為碳含量及孔隙度容易控制，因此即使在數千次或更多次長時段循環之後亦可維持優良容量保持率，同時滿足矽-碳混合物中氧(O)原子與矽(Si)原子之上述莫耳比(O/Si)，可進一步增強可靠性。

【符號說明】

(無)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種矽-碳混合物，其包含二種或更多種類型之複合物，包含矽粒、矽酸鎂及碳，且具有 0.06 至 0.90 之氧(O)原子與矽(Si)原子之一莫耳比(O/Si)。

【請求項2】 如請求項 1 之矽-碳混合物，其中該二種或更多種類型之複合物包含一第一複合物及一第二複合物，

該第一複合物包含第一矽粒及第一碳，且

該第二複合物包含第二矽粒、矽酸鎂及第二碳。

【請求項3】 如請求項 2 之矽-碳混合物，其中該第一複合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之該莫耳比(O/Si)為 0.005 至 0.50，且該第二複合物中之氧(O)原子與矽(Si)原子之該莫耳比(O/Si)為 0.8 至 1.2。

【請求項4】 如請求項 2 之矽-碳混合物，其中該第一複合物與該第二複合物之重量比為 90:10 至 5:95。

【請求項5】 如請求項 1 之矽-碳混合物，其中該矽-碳混合物包含矽粒彼此組合之一矽聚集體，且該矽酸鎂包含 MgSiO_3 、 Mg_2SiO_4 或其一混合物。

【請求項6】 如請求項 1 之矽-碳混合物，其中以該矽-碳混合物之總重量計，

在該矽-碳混合物中，氧(O)含量為 1 重量%至 25 重量%，

矽(Si)含量為 35 重量%至 80 重量%，

鎂(Mg)含量為 0.1 重量%至 15 重量%，且

碳(C)含量為 9 重量%至 50 重量%，且

其中該矽-碳混合物中之鎂(Mg)原子與矽(Si)原子之莫耳比(Mg/Si)為 0.009 至 0.55。

【請求項7】 如請求項 1 之矽-碳混合物，其中該矽-碳混合物進一步包含氧

化矽(SiO_x , $0.4 < x \leq 2$)。

【請求項8】 如請求項 2 之矽-碳混合物，其中該第一複合物包含一矽複合物及其表面上之一第一碳層，該等第一矽粒存在於該矽複合物中，且該第一碳含於該第一碳層中及該矽複合物內部，且

其中該第二複合物包含一矽複合氧化物及其表面上之一第二碳層，該等第二矽粒及該矽酸鎂存在於該矽複合氧化物中，且該第二碳含於選自由以下組成之群的至少一者中：該第二碳層、該等第二矽粒之表面及該矽酸鎂之表面。

【請求項9】 如請求項 2 之矽-碳混合物，其中以該第一複合物之總重量計，該第一複合物中之氧(O)含量為 0.1 重量%至 16 重量%，且

以該第二複合物之總重量計，該第二複合物中之氧(O)含量為 20 重量%至 40 重量%。

【請求項10】 如請求項 2 之矽-碳混合物，其中以該第一複合物之總重量計，該第一複合物中之碳(C)含量為 10 重量%至 50 重量%，且

以該第二複合物之總重量計，該第二複合物中之碳(C)含量為 3 重量%至 15 重量%。

【請求項11】 一種用於製備如請求項 1 之矽-碳混合物之方法，其包含：

獲得一第一複合物之一第一步驟；

獲得一第二複合物之一第二步驟；及

將該第一複合物及該第二複合物混合之一第三步驟，

其中該第一複合物包含第一矽粒及第一碳，且該第二複合物包含第二矽粒、矽酸鎂及第二碳。

【請求項12】 如請求項 11 之方法，其中獲得該第一複合物之該第一步驟包含：

使用一蝕刻溶液蝕刻一第一以矽為主之原材料之一第一-第一步驟，該蝕刻

溶液含有一含氟(F)原子之化合物；

藉由過濾及乾燥由該蝕刻獲得之產物而獲得一矽複合物之一第一-第二步驟；及

使用一化學熱分解沈積方法在該矽複合物內部形成第一碳及在該矽複合物之表面上形成一第一碳層以獲得一第一複合物的一第一-第三步驟。

【請求項13】如請求項 11 之方法，其中用於製備該第二複合物之該第二步驟包含：

使用一第二以矽為主之原材料及以鎂為主之一原材料獲得一矽複合氧化物之一第二-第一步驟；

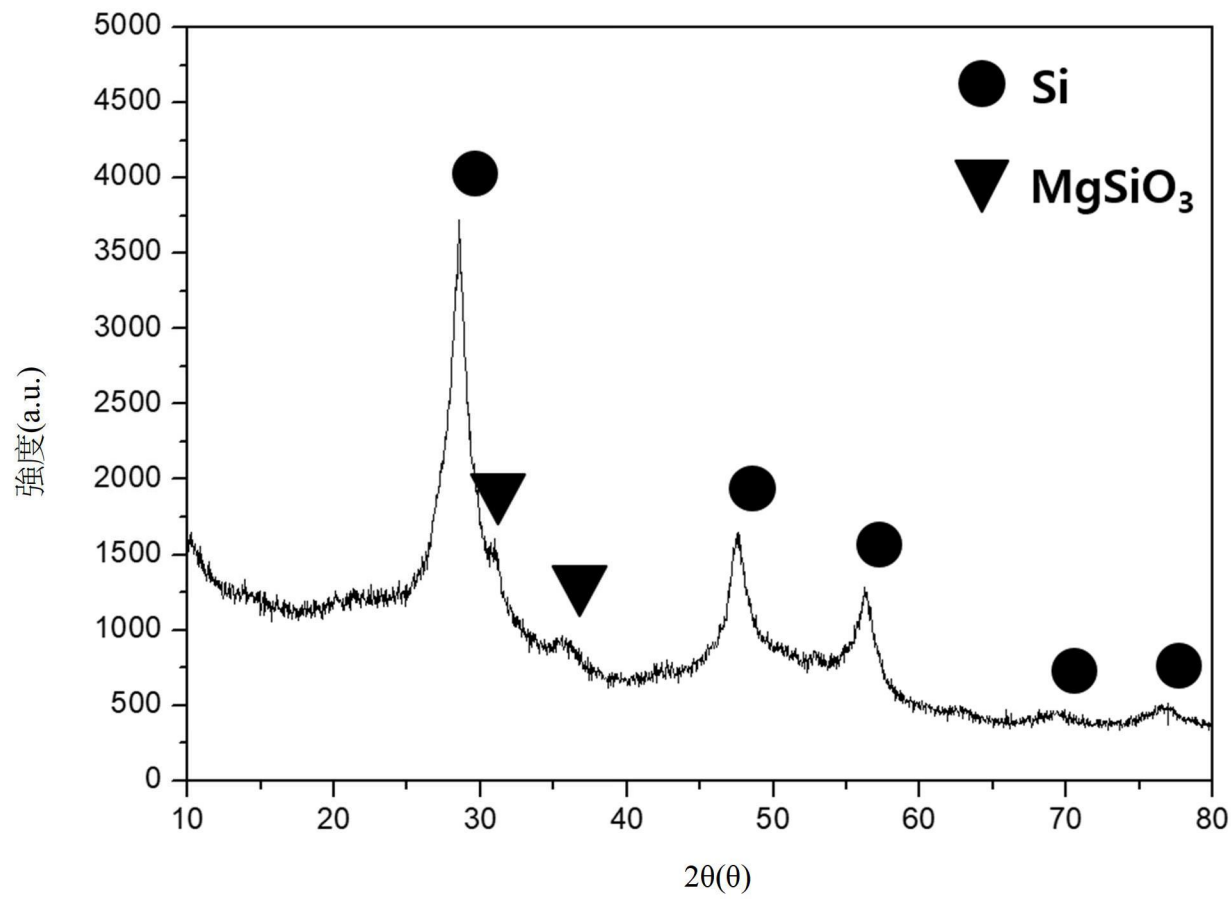
對該矽複合氧化物進行粉碎及/或分級以獲得一矽複合氧化物粉末之一第二-第二步驟；及

使用一化學熱分解沈積方法在該矽複合氧化物粉末之表面上形成一第二碳層以獲得一第二複合物的一第二-第三步驟。

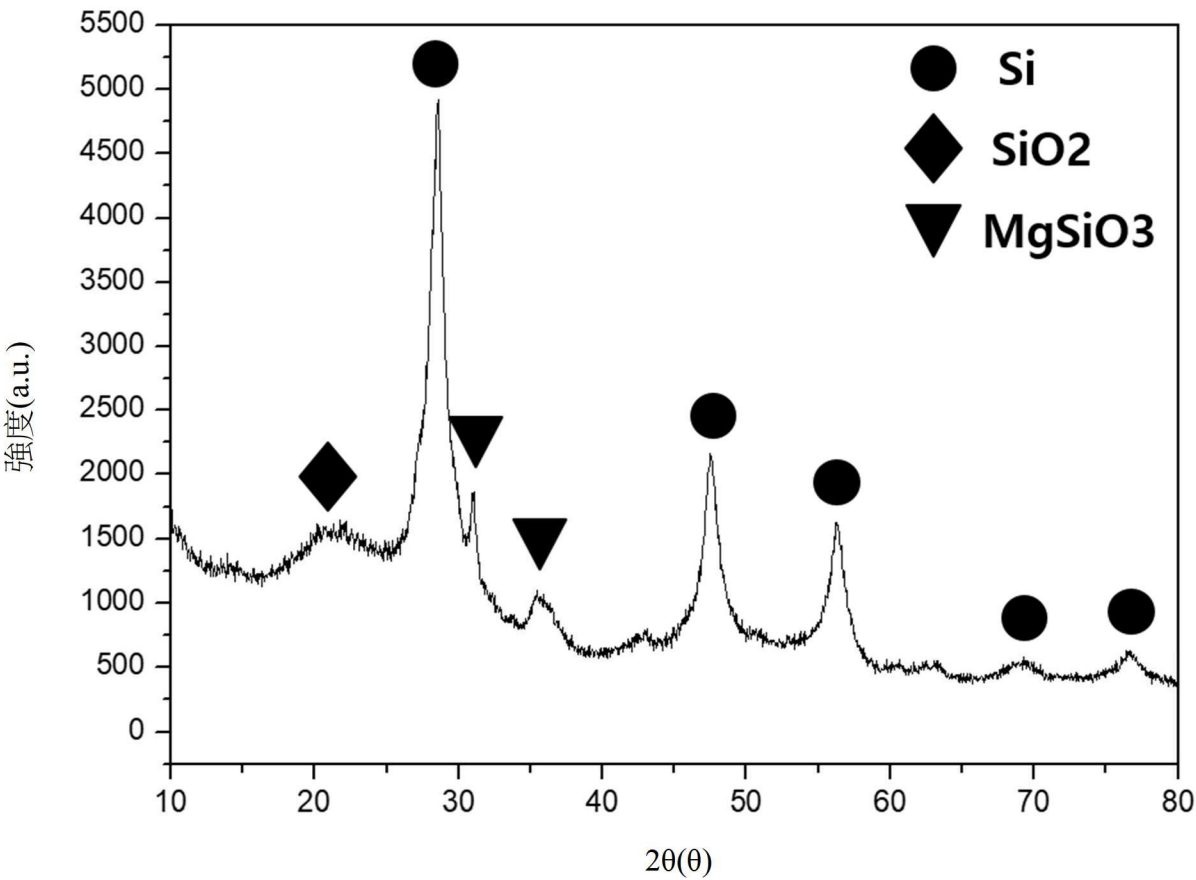
【請求項14】一種負極活性材料，其包含如請求項 1 之矽-碳混合物。

【請求項15】一種鋰二次電池，其包含如請求項 14 之負極活性材料。

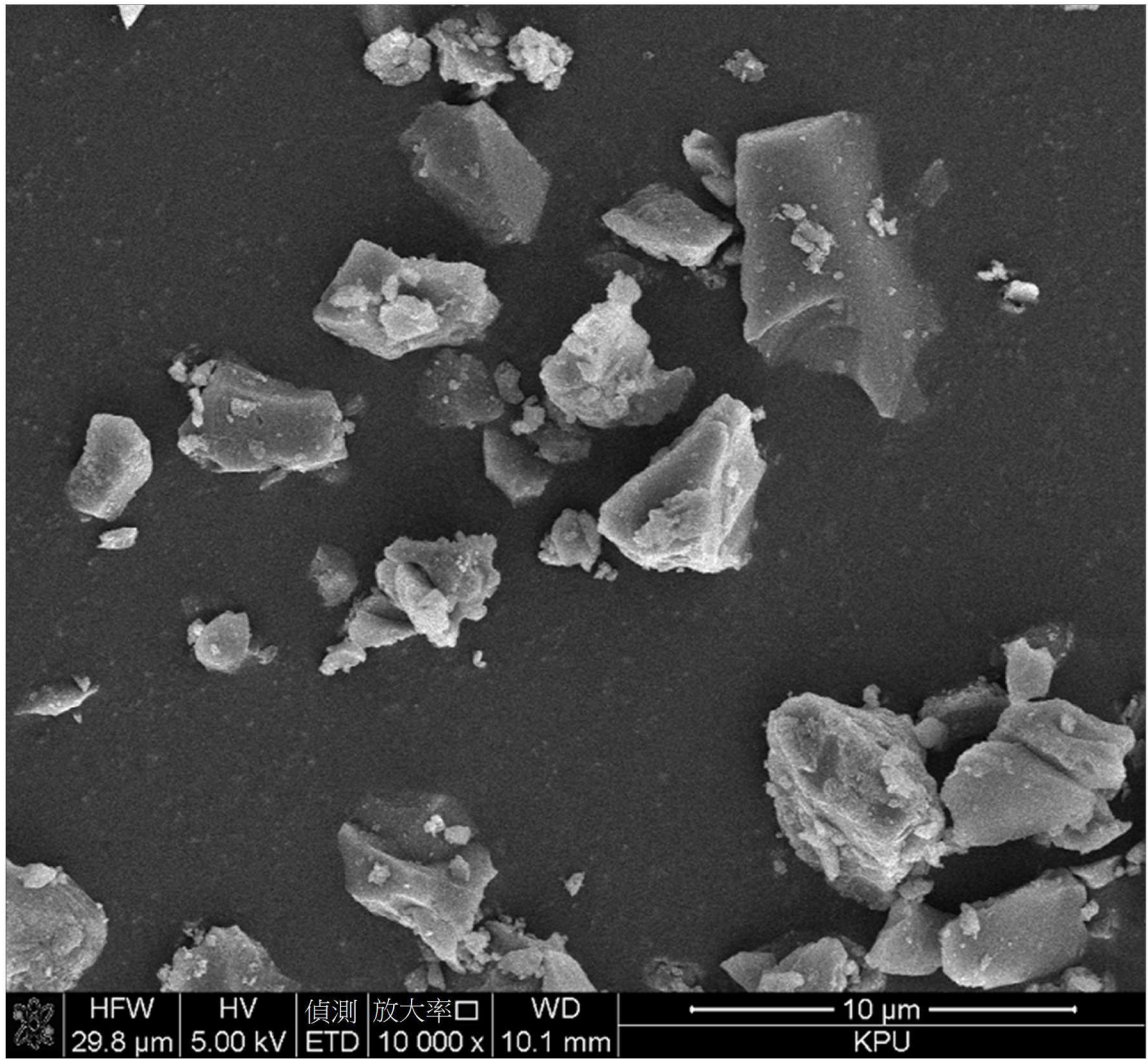
【發明圖式】



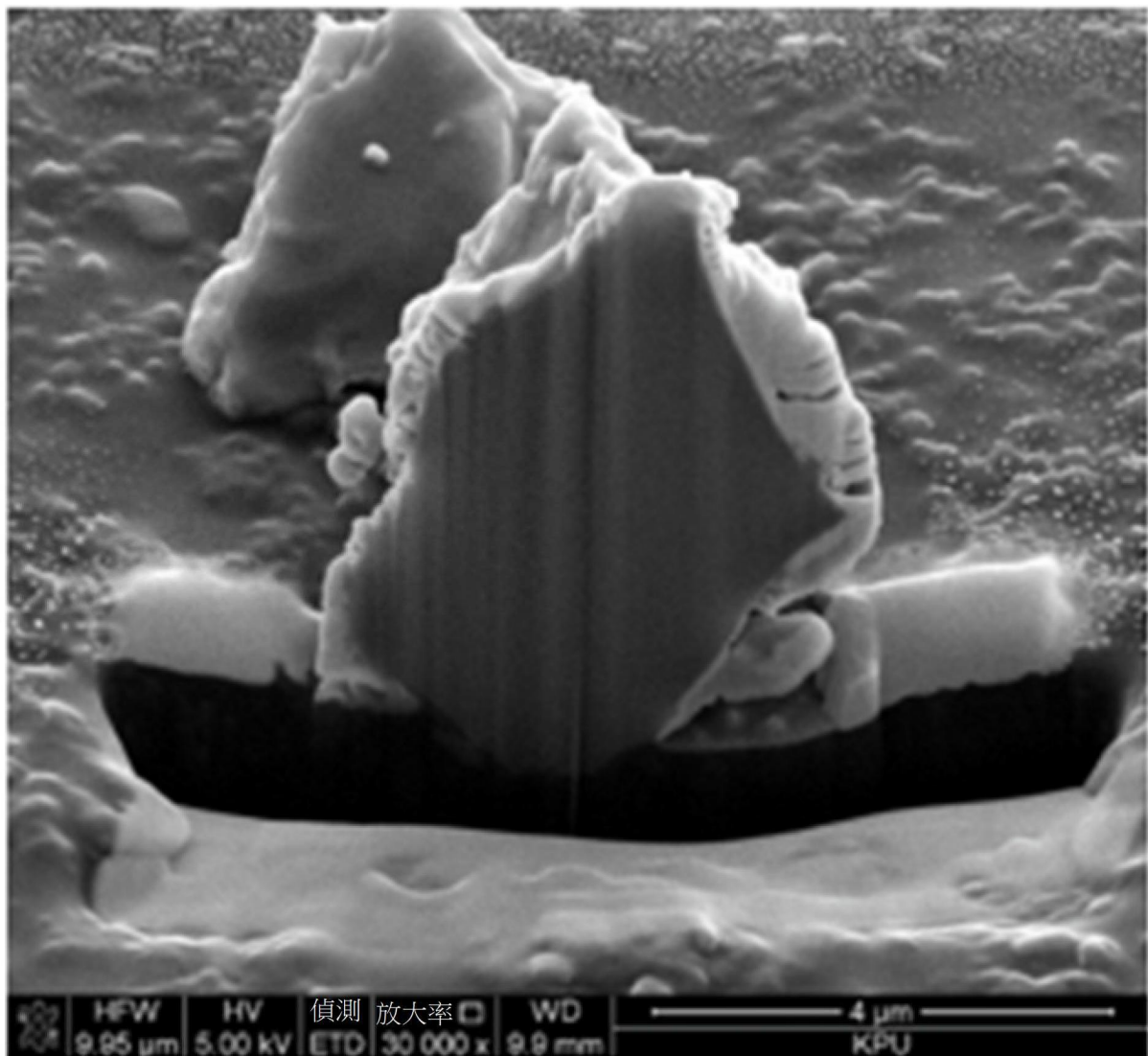
【圖1】



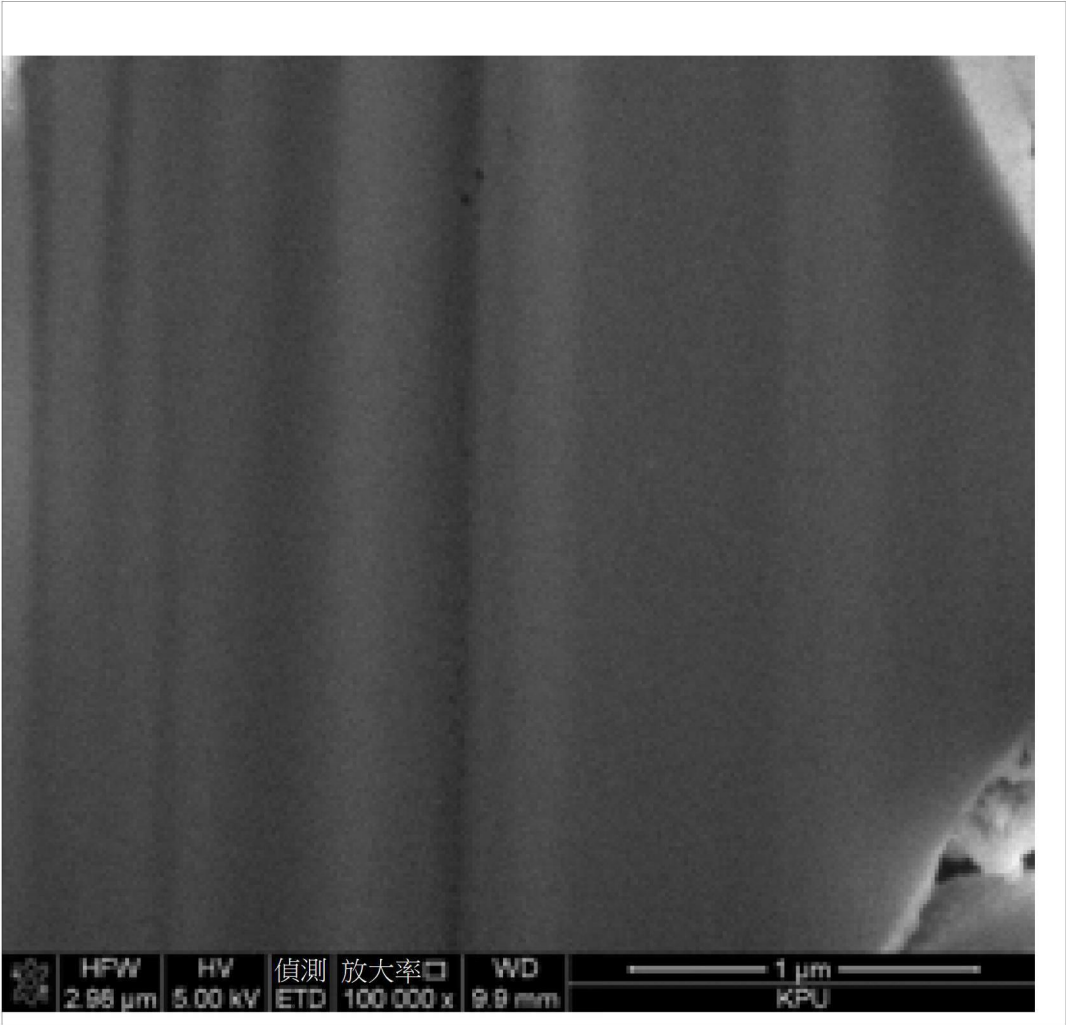
【圖2】



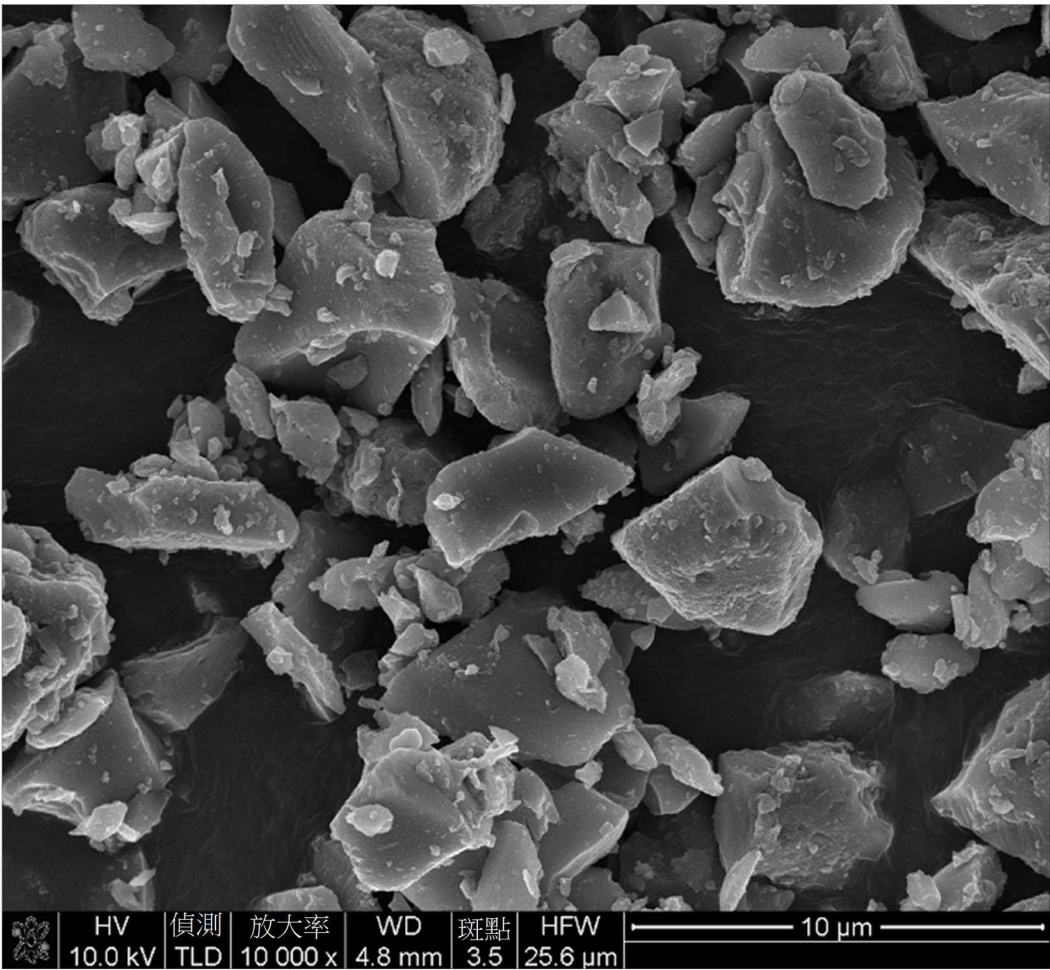
【圖3】



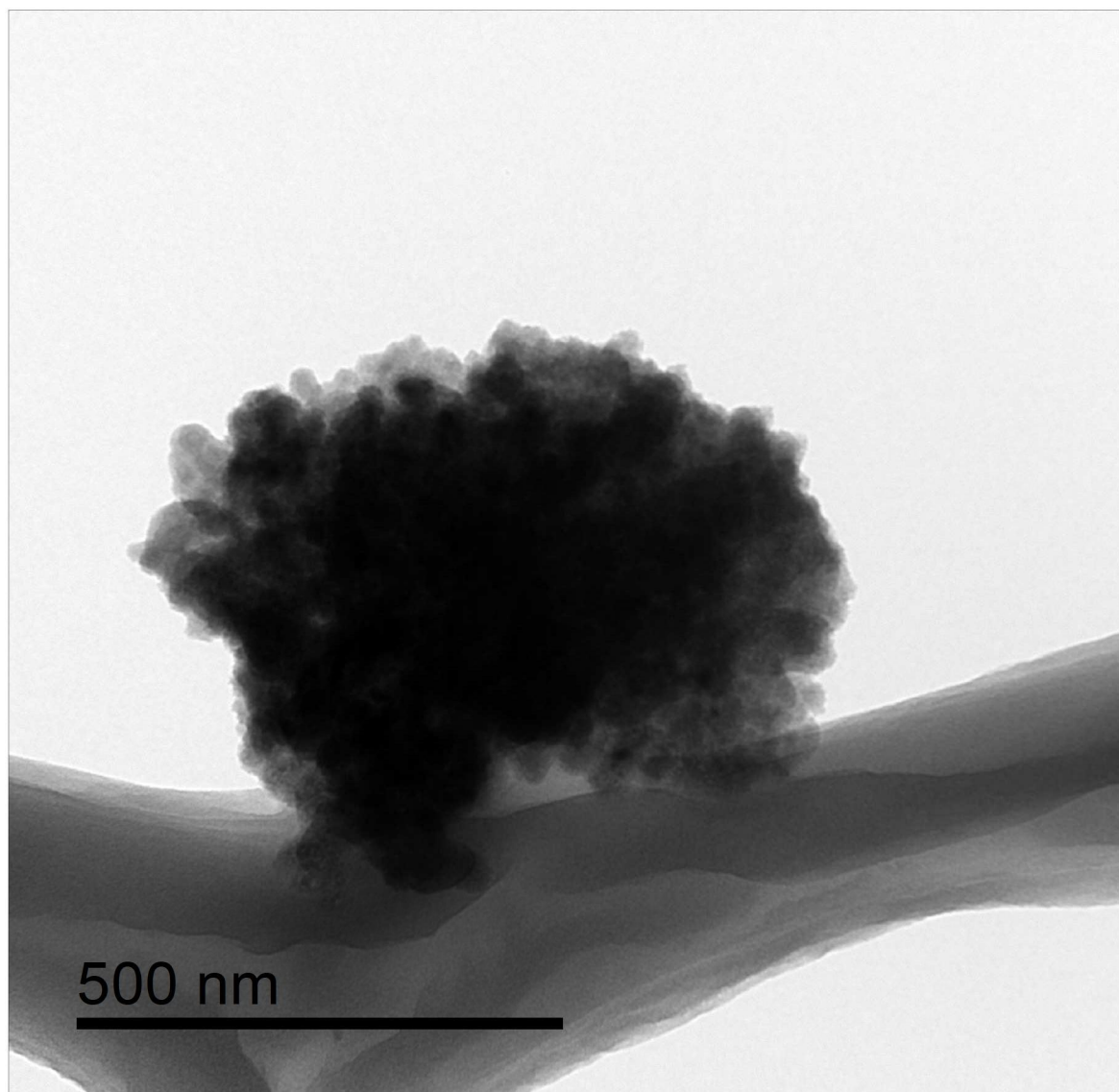
【圖4】



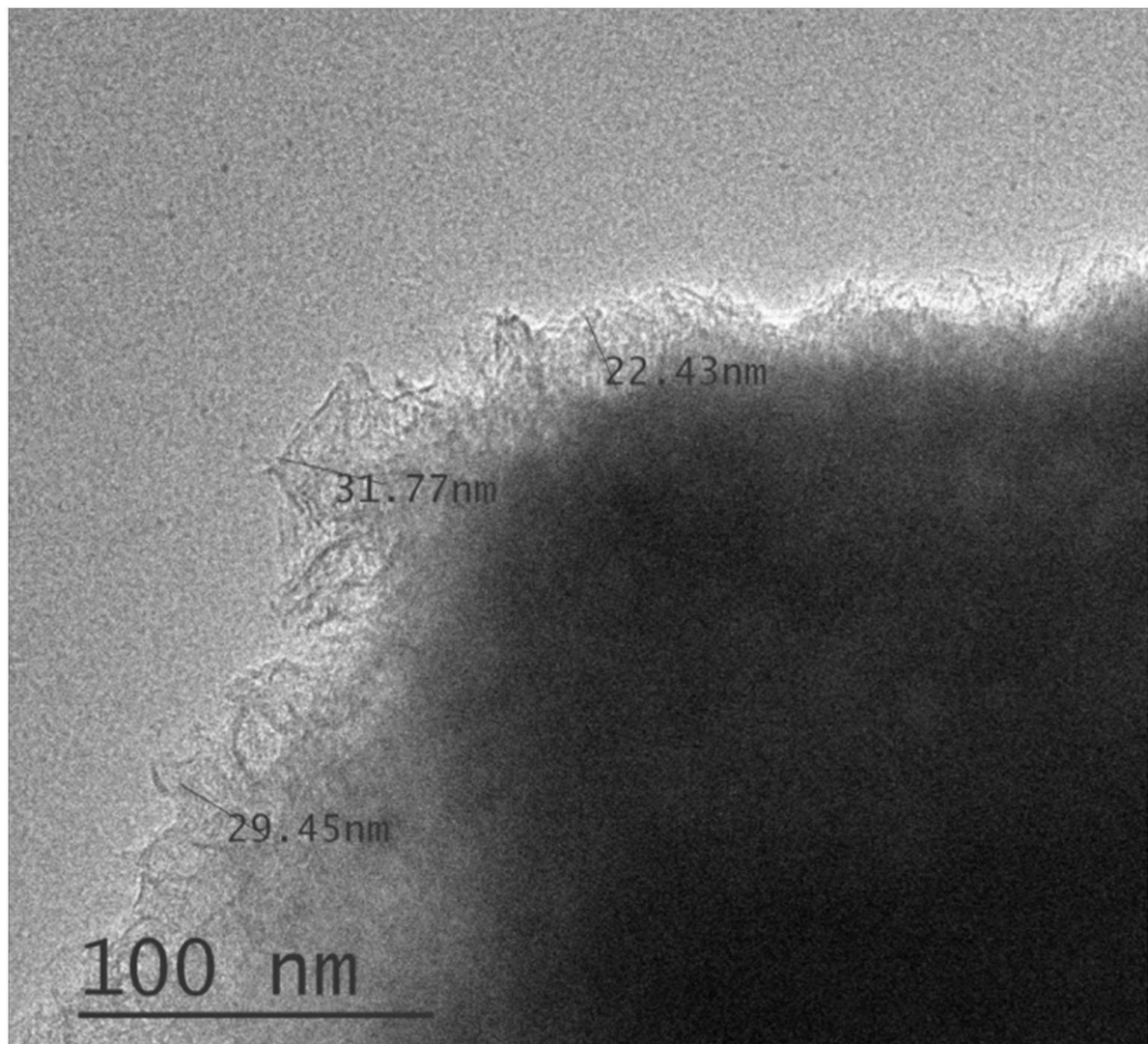
【圖5】



【圖6】



【圖7】



【圖8】