



(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 201217267 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100133467

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日

(51)Int. Cl. : **C01B33/021 (2006.01)**

H01B3/02 (2006.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/1395 (2010.01)

(30)優先權：2010/09/17 日本

2010-209665

2010/09/17 日本

2010-209691

2011/09/08 日本

2011-195723

2011/09/08 日本

2011-195751

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：吉田浩一 YOSHIDA, HIROKAZU (JP)；三好一富 MIYOSHI, KAZUTOMI (JP)；
久留須一彥 KURUSU, KAZUHIKO (JP)；谷俊夫 TANI, TOSHIO (JP)；幡谷耕二
HATAYA, KOJI (JP)；西村健 NISHIMURA, TAKESHI (JP)；加藤秀實 KATO,
HIDEMI (JP)；和田武 WADA, TAKESHI (JP)

(74)代理人：莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：34 項 圖式數：18 共 105 頁

(54)名稱

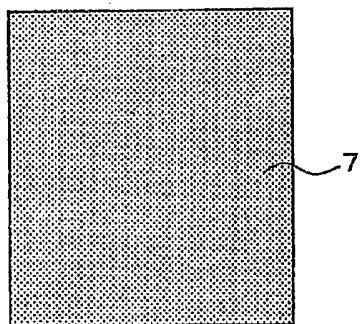
多孔質矽粒子及多孔質矽複合物粒子、及其等之製造方法

POROUS SILICON PARTICLE, POROUS SILICON COMPLEX PARTICLE AND METHODS FOR
MANUFACTURING THEREOF

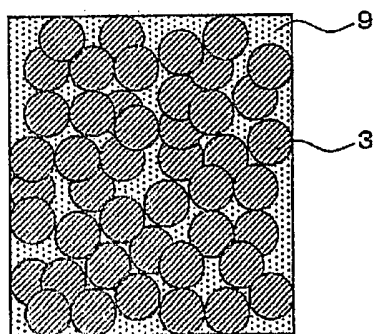
(57)摘要

本發明得到一種適用於實現高容量及良好的循環特性且鋰離子電池用之負極材料等多孔質矽粒子及多孔質矽複合物粒子。一種多孔質矽粒子，其特徵在於：該多孔質矽粒子為由複數個矽微粒子接合而成，前述多孔質矽粒子之平均粒徑為 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ ，前述多孔質矽粒子係具備具有連續的空隙之三次元網目構造，前述多孔質矽粒子之平均空隙率為 $15 \sim 93\%$ ，粒子具有全體均一的細孔構造。又，一種多孔質矽複合物粒子，其特徵在於：該多孔質矽複合物粒子為由複數個矽微粒子和複數個矽化合物粒子接合而成，前述矽化合物粒子係含有矽和複合物元素之化合物，前述多孔質矽複合物粒子的平均粒徑為 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ ，多孔質矽複合物粒子為具有由連續的空隙構成之三次元網目構造。

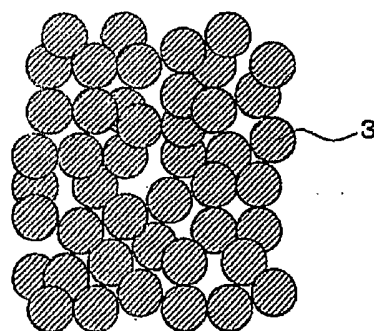
(a)



(b)



(c)



1：多孔質矽粒子

3：矽微粒子

7：矽中間合金

9：第2相



(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 201217267 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100133467

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日

(51)Int. Cl. : **C01B33/021 (2006.01)**

H01B3/02 (2006.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/1395 (2010.01)

(30)優先權：2010/09/17 日本

2010-209665

2010/09/17 日本

2010-209691

2011/09/08 日本

2011-195723

2011/09/08 日本

2011-195751

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：吉田浩一 YOSHIDA, HIROKAZU (JP)；三好一富 MIYOSHI, KAZUTOMI (JP)；
久留須一彥 KURUSU, KAZUHIKO (JP)；谷俊夫 TANI, TOSHIO (JP)；幡谷耕二
HATAYA, KOJI (JP)；西村健 NISHIMURA, TAKESHI (JP)；加藤秀實 KATO,
HIDEMI (JP)；和田武 WADA, TAKESHI (JP)

(74)代理人：莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：34 項 圖式數：18 共 105 頁

(54)名稱

多孔質矽粒子及多孔質矽複合物粒子、及其等之製造方法

POROUS SILICON PARTICLE, POROUS SILICON COMPLEX PARTICLE AND METHODS FOR
MANUFACTURING THEREOF

(57)摘要

本發明得到一種適用於實現高容量及良好的循環特性且鋰離子電池用之負極材料等多孔質矽粒子及多孔質矽複合物粒子。一種多孔質矽粒子，其特徵在於：該多孔質矽粒子為由複數個矽微粒子接合而成，前述多孔質矽粒子之平均粒徑為 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ ，前述多孔質矽粒子係具備具有連續的空隙之三次元網目構造，前述多孔質矽粒子之平均空隙率為 $15 \sim 93\%$ ，粒子具有全體均一的細孔構造。又，一種多孔質矽複合物粒子，其特徵在於：該多孔質矽複合物粒子為由複數個矽微粒子和複數個矽化合物粒子接合而成，前述矽化合物粒子係含有矽和複合物元素之化合物，前述多孔質矽複合物粒子的平均粒徑為 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ ，多孔質矽複合物粒子為具有由連續的空隙構成之三次元網目構造。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可使用於鋰離子電池用的負極等之多孔質矽粒子及多孔質矽複合物粒子。

【先前技術】

使用以往做為負極活性物質的天然石墨、人造石墨、不定形碳、介相(mesophase)碳等之各種碳系材料、鈦酸鋰、錫合金等的鋰離子電池已實用化了。又，一向進行著：將負極活性物質、和碳黑等之導電助劑、與樹脂之結合劑予以混練而調製成漿料，並塗布於銅箔上使之乾燥來形成負極的工法。

另一方面，已開發出一種以高容量化為目標而以理論容量大的金屬或合金做為鋰化合物，特別是使用矽及其合金做為負極活性物質之鋰離子電池用之負極。但，由於吸納有鋰離子的矽的體積會比吸納前的矽還膨脹到高達它的約4倍，所以使用矽做為負極活性物質的負極，在充放電循環時會反復地膨脹、收縮。因此之故，與由會發生負極活性物質剝離等之習用的碳系活性物質所構成的負極比較之下，會有壽命極短的問題。

就使用矽的負極之習用的製造方法而論，已知道：一種使用以藉由將矽機械粉碎成數微米大小、在其上塗布導電性材料來形成鋰電池用負極材料的技術(例如，參照專利文獻1)。

另外，有的則是以在矽基板上實施陽極氧化來形成狹縫等之溝的方法、在細帶(ribbon)狀的整塊金屬中晶析出微細的矽之方法(例如，參照專利文獻2)等來形成使用矽的負極之習用的製造方法。

此外，也已知道：一種經由實施在導電性基板上堆積聚苯

乙烯、PMMA等之高分子的粒子、在其上鍍敷與鋰合金化的金屬之後，再藉由移除高分子的粒子來製作金屬的多孔體(多孔質體)之技術(例如，參照專利文獻3)。

再者，已知道：一種以相當於本發明的中間製程產物之Si中間合金來做為鋰電池用負極材料使用的技術(例如，參照專利文獻4、5)。

又，已知道：一種對它進行熱處理而當做鋰電池用負極材料使用的技術(例如，參照專利文獻6)。

又，已知道：一種利用酸或鹼，從應用與該技術有關的急速冷凍技術而製成的Si與元素M之Si合金中，將元素M完全地溶出除去的技術(例如，參照專利文獻7)。

另外，也已知道：一種以氟酸、硝酸蝕刻金屬化矽的技術(例如，參照專利文獻8、9)。

(先前技術文獻)

(專利文獻)

(專利文獻1)專利4172443號公報

(專利文獻2)特開2008-135364號公報

(專利文獻3)特開2006-260886號公報

(專利文獻4)特開2000-149937號公報

(專利文獻5)特開2004-362895號公報

(專利文獻6)特開2009-032644號公報

(專利文獻7)專利第3827642號公報

(專利文獻8)美國出願公開第2006/0251561號說明書

(專利文獻9)美國出願公開第2009/0186267號說明書

【發明內容】

(發明概要)

(發明所欲解決之課題)

但是，專利文獻1的技術是一種以由單結晶矽粉碎而得到的數微米大小之單結晶、並具有矽的原子為層狀或3次元網目構造的板或粉末來當做負極用活性物質使用之技術。更且，為了賦予導電性，乃使用矽化合物(為在由矽碳化物、矽氟化物、矽窒化物、矽氧化物、矽硼化物、矽硼氧化物、矽硼窒化物、矽氧氮化物、矽鹼金屬合金、矽鹼土金屬合金、矽過渡金屬合金所構成的矽化合物群組中之一種以上)。但，由於矽在充放電時的體積變化大的緣故，所以在專利文獻1中所記載的負極活性物質，於充放電時，會發生負極活性物質之微粉化與負極活性物質之剝離、負極之龜裂、並產生負極活性物質間的導電性降低等而致使容量減低。因此，就會有循環特性差、二次電池的壽命短之問題。尤其，一直被期待實用化來做為負極材料之矽，由於充放電時之體積變化大，以致會有容易發生割裂、充放電循環特性差的問題。

又，專利文獻2技術是經由塗布負極活性物質、導電助劑及結合劑之漿料並予以乾燥來形成負極。像這樣的習用的負極是藉由導電性低的樹脂之結合劑將負極活性物質和集電體予以結合在一起，因而為了使得內部抵抗力不會大，就有必要將樹脂的使用量抑制於最小限度，又且彼等之結合力是弱的。由於矽在充放電時的體積變化大，所以在專利文獻2的技術中之負極活性物質，在充放電時，會發生負極活性物質之微粉化與負極活性物質之剝離、負極之龜裂、並產生負極活性物質間的導電性降低等而致使容量減低。因此，就會有循環特性差、二

次電池的壽命短之問題。

又，專利文獻3的技術是可以在導電性基板上堆積聚苯乙烯、PMMA等之高分子的粒子，並在於其上實施鍍敷鋰和合金化而成的金屬之後，再藉由移除高分子的粒子來製作金屬的多孔體(多孔質體)。但，就製作Si的多孔體而論，將Si塗敷於聚苯乙烯、PMMA等之高分子的粒子上係極為困難的，因而會有不能適用於工業上之問題。

又，專利文獻4的技術是一種製造非水電解質二次電池用負極材料的方法，其特徵為包括：按照使得熔融物的凝固速度成為 $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上的方式，冷卻並凝固合金粒子的構成原料之熔融物，以形成含有Si相粒、及至少部分包圍著它之含Si固溶體或金屬間化合物之相的合金之步驟。但，此種方法，由於除了當中的Li會反應之外，尚需要擴散移動於所包括的含Si固溶體內，以致會有缺乏反應性、更且能夠提供充放電的Si之含量少的缺點，所以仍未達到實用化。

又，專利文獻5之技術係利用含有矽(矽之含有率為22質量%以上60質量%以下)、與銅、鎳及鈷中之任1種或2種以上的金屬元素的矽合金粉末來構成；利用單輥法或微粒化法來合成它，藉以抑制因吸納/放出鋰離子等引起的體積變化所導致的微粉化。但，此種方法，由於除了當中的Li會反應之外，尚需要擴散移動於所包括的含Si固溶體內，以致會有缺乏反應性、更且能夠提供充放電的Si之含量少的缺點，所以仍未達到實用化。

又，專利文獻6之技術係包括：將含有Si、及從Co、Ni、Ag、Sn、Al、Fe、Zr、Cr、Cu、P、Bi、V、Mn、Nb、Mo、In及稀土元素中所選擇的1種或2種以上之元素之合金熔融金屬予以急速冷卻而製得Si基無定形合金之步驟、及對所得到的Si

基無定形合金進行熱處理之步驟；藉由對於Si基無定形合金進行熱處理，以析出數十奈米～300nm左右之微細的結晶性Si核。但，此種方法，由於除了當中的Li會反應之外，尚需要擴散移動於所包括的含Si固溶體內，以致會有缺乏反應性、更且能夠提供充放電的Si之含量少的缺點，所以仍未達到實用化。

又，專利文獻7之技術係適合於在製造非晶質細帶及微粉末等之際使用者，專用於以 10^4 K/秒以上的冷卻速度凝固者。在一般的合金之凝固中，可得到不只1次樹枝狀結晶(dendrite)成長亦有2次樹枝狀結晶成長的樹枝狀結晶。雖然於特殊的合金系(Cu-Mg系、Ni-Ti系等)能夠以 10^4 K/秒以上來形成非晶質金屬，然而於其他的合金系(例如，Si-Ni系)則即使專以冷 10^4 K/秒以上的冷卻速度予以凝固卻仍不能得到非晶質金屬，以致形成結晶相。在形成這種結晶相的情況下之結晶的尺寸係隨著冷卻速度(R：K/秒)及樹枝狀結晶・臂長・間距(Dendrite Arm Spacing，DAS： μm)之關係而定。

$$\text{DAS} = A \times R^B \quad (\text{一般是 } A: 40 \sim 100, B: -0.3 \sim -0.4)$$

因而，在具有結晶相的情況，例如，在A：60、B：-0.35的情況，而R： 10^4 K/秒時，DAS就會成為 $1\mu\text{m}$ 。由於結晶相也是隨著此種尺寸而定，因此就不能夠得到10nm等之微細的結晶相。從此等理由看來，以Si-Ni系等之材料，就不能夠單獨以此種急速冷卻凝固技術而得到由微細的結晶相構成的多孔質。

又，專利文獻8、9之技術係使用氟酸或硝酸蝕刻金屬矽而於表面上形成微細的空孔。但，從BET比表面積為 $140 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、及充放電的應答性之觀點來看，它會有做為Si負極用活性物質仍不夠完美的問題。但是，利用蝕刻所形成的空孔，會有愈是在粒子內部愈難以被形成的傾向，結果從粒子表

面到中心的空孔就不是均一地存在著，而是在粒子中心附近形成粗大的矽粒。因此，伴隨著充放電時的體積膨脹收縮會有引起粒子內部的微粉化傾向、壽命短的問題。

本發明即是鑑於前述的問題點而完成者，其目的在於：得到一種實現高容量及良好的循環特性、且適用於鋰離子電池用的負極材料等之多孔質矽粒子及多孔質矽複合物粒子。

(用以解決課題之手段)

本發明者為了達成上述目的而銳意檢討的結果，發現藉由利用矽合金之離相分解(spinodal decomposition，於熔融金屬液內自矽合金析出矽)、及脫成分腐蝕(dealloying，去合金化)可以得到微細的多孔質矽。於熔融金屬液內自矽合金析出矽，由於是在高溫的熔融金屬液中進行的緣故，所以藉由利用脫成分腐蝕(dealloying，去合金化)而得到的多孔質矽粒子，在其表層部與內部會難以產生大分布的一次粒徑及空隙率。另一方面，例如，以酸蝕刻而論，由於粒子內部會對於脫成分元素之濃度擴散形成限制，因而粒子表層部的氣孔率就會變大、粒子內部的氣孔率則變小。依條件而定，於粒子中心部會殘留無氣孔的Si芯，而在該中心部之粗大的Si當與Li反應時就會發生微粉化、循環特性劣化。本發明即是基於此種認知見解而完成者。

也就是說，提供了以下之發明。

- (1) 一種多孔質矽粒子，其係由複數個矽微粒子接合而成之多孔質矽粒子，特徵在於：前述多孔質矽粒子的平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ，前述多孔質矽粒子係具備具有連續的空隙之三次元網目構造，前述多孔質矽粒子的平均空隙率為 $15\sim 93\%$ ，半徑方向上的 50% 以上之表面附近區域的空隙率 X_s 、與半徑方向上的 50% 以內之粒子內部區域的空隙

率 X_i 間之比 X_s/X_i 為 $0.5 \sim 1.5$ ，以除氧以外的元素之比率計，含有 80 原子%以上的矽。

- (2) 如(1)所記載之多孔質矽粒子前述矽微粒子，其特徵在於：前述矽微粒子之平均粒徑或平均支柱徑為 $2\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ ，半徑方向上之 50%以上的表面附近區域之前述矽微粒子的平均粒徑 D_s 、與半徑方向上之 50%以內的粒子內部區域之前述矽微粒子的平均粒徑 D_i 之比 D_s/D_i 為 $0.5 \sim 1.5$ ，前述矽微粒子之特徵在於其係一種以除氧以外的元素之比率計含有 80 原子%以上的矽之中實的矽微粒子。
- (3) 如(1)所記載之多孔質矽粒子，其特徵在於：前述矽微粒子間的接合部之面積係占前述矽微粒子的表面積之 30%以下。
- (4) 一種多孔質矽複合物粒子，其係由複數的矽微粒子和複數的矽化合物粒子接合而成之多孔質矽複合物粒子，特徵在於：前述矽化合物粒子係包括矽、與從由 As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素的化合物，前述多孔質矽複合物粒子的平均粒徑為 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ ，多孔質矽複合物粒子係具有由連續的空隙構成之三次元網目構造。
- (5) 如(4)所記載之多孔質矽複合物粒子，其特徵在於：前述矽微粒子的平均粒徑或平均支柱徑為 $2\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ ，前述矽微粒子係含有以除氧以外的元素之比率計為 80 原子%以上的矽之中實的矽微粒子。

- (6) 如(4)所記載之多孔質矽複合物粒子，其特徵在於：前述矽化合物粒子的平均粒徑為 $50\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ ，前述矽微粒子係含有以除氧以外的元素之比率計為 $50\sim 90$ 原子%以上的矽之中實的矽微粒子。
- (7) 如(4)所記載之多孔質矽複合物粒子，前述多孔質矽複合物粒子的半徑方向上之 50% 以上的表面附近區域的前述矽微粒子之平均粒徑 D_s 、與前述多孔質矽複合物粒子的半徑方向上之 50% 以內的粒子內部區域的前述矽微粒子之平均粒徑 D_i 的比 D_s/D_i 為 $0.5\sim 1.5$ 。
- (8) 如(4)所記載之多孔質矽複合物粒子，其特徵在於：前述多孔質矽複合物粒子的半徑方向上之 50% 以上的表面附近區域之空隙率 X_s 、與前述多孔質矽複合物粒子的半徑方向上之 50% 以內的粒子內部區域之空隙率 X_i 的比 X_s/X_i 為 $0.5\sim 1.5$ 。
- (9) 一種多孔質矽粒子之製造方法，其特徵為該方法具備：製作矽中間合金之步驟(a)，其中該矽中間合金為矽、與一個以上之下述表 1 所記載的中間合金元素之合金，而矽的比例為占全體的 10 原子%以上、且為與所含的前述中間合金元素相對應之下述表 1 中的 Si 最大含有量之中的最高值以下；使分離成矽微粒子和第 2 相之步驟(b)，其係藉由浸漬在與前述中間合金元素相對應的下述表 1 所記載之 1 個以上的熔融金屬元素的熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子和第 2 相；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相係由前述中間合金元素和前述熔融金屬元素之合金、及/或與前述中間合金元素置換過的前述熔融金屬元素所構成。

- (10) 如(9)所記載之多孔質矽粒子之製造方法，其特徵在於：在前述步驟(a)中，前述矽中間合金為厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 的細帶(ribbon)狀、箔片狀或線狀，或者是粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 的粒狀或塊狀。
- (11) 如(9)所記載之多孔質矽粒子之製造方法，其特徵在於：前述步驟(c)係具備：經由以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 種以上而溶解前述第 2 相並予以除去之步驟、或經由昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。
- (12) 如(9)所記載之多孔質矽粒子之製造方法，其特徵在於：前述步驟(a)係藉由單輥鑄造機，將前述矽和前述中間合金元素的熔融金屬液製造成細帶狀的矽中間合金之步驟。
- (13) 如(9)所記載之多孔質矽粒子之製造方法，其特徵在於：前述步驟(a)係使用氣體微粒化法或旋轉圓盤微粒化法，將前述矽和前述中間合金元素的熔融金屬液製造成粉末狀的矽中間合金之步驟。
- (14) 如(9)所記載之多孔質矽粒子之製造方法，其特徵在於：前述步驟(a)係包括在鑄型內將前述矽和前述中間合金元素的熔融金屬予以冷卻，而製造成塊狀的矽中間合金之步驟。
- (15) 一種多孔質矽粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：製造矽中間合金之步驟(a)，其係按照使矽的比例成為占全體的 $10\sim 30$ 原子%的方式，將矽摻混於 Cu 內，而製造成厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粒狀/塊狀的矽中間合金；使前述矽合金分離之步驟(b)，其係將前述矽合金浸漬於以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成的群組中所選出之 1 以上

的熔融金屬元素為主成分而成之熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子、第 2 相；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且在前述步驟(b)中，前述第 2 相係由前述 Cu 和前述熔融金屬元素之合金、及/或與前述 Cu 置換過的前述熔融金屬元素所構成。

- (16) 一種多孔質矽粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：製造矽中間合金之步驟(a)，其係按照使矽的比例成為占全體的 10~50 原子%的方式，將矽摻混於 Mg 內，而製造成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50mm 之粒狀/塊狀的矽中間合金；及使前述矽合金分離之步驟(b)，其係將前述矽合金浸漬於以從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn 構成的群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分之熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子、第 2 相；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且在前述步驟(b)中，前述第 2 相係由前述 Mg 和前述熔融金屬元素之合金、及/或與前述 Mg 置換過的前述熔融金屬元素所構成。
- (17) 一種多孔質矽粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：製造矽中間合金之步驟(a)，其係按照使矽的比例成為占全體的 10~55 原子%的方式，將矽摻混於 Ni 內，而製造成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50mm 之粒狀/塊狀的矽中間合金；使前述矽合金分離之步驟(b)，其係將前述矽合金浸漬於以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成的群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分之熔融金屬液中，使分離成矽微粒子、第 2 相之步驟(b)；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且

在前述步驟(b)中，前述第 2 相係由前述 Ni 和前述熔融金屬元素之合金、及/或與前述 Ni 置換過的前述熔融金屬元素所構成。

- (18) 一種多孔質矽粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：製造矽中間合金之步驟(a)，其係按照使矽的比例成為占全體的 10~82 原子%的方式，將矽摻混於 Ti 內，而製造成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50 μ m 之粒狀/塊狀的矽中間合金之步驟(a)；使前述矽合金分離之步驟(b)，其係將前述矽合金浸漬於以從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn 構成的群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分之熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子、第 2 相；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且在前述步驟(b)中，前述第 2 相係由前述 Ti 和前述熔融金屬元素之合金、及/或與前述 Ti 置換過的前述熔融金屬元素所構成。

- (19) 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：製作矽中間合金之步驟(a)，其中該矽中間合金為矽、與一個以上之下述表 2 所記載的中間合金元素之合金、及一個以上之下述表 2 所記載的複合物元素間之合金，而前述複合物元素的比例為前述矽的 1~33 原子%，矽的比例為占全體的 10 原子%以上、且為與所含的前述中間合金元素相對應之下述表 2 中的 Si 最大含有量之值以下；使分離成矽微粒子和第 2 相之步驟(b)，其係藉由浸漬在與前述中間合金元素相對應的下述表 2 所記載之 1 個以上的熔融金屬元素的熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子和第 2 相；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相

係由前述中間合金元素和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成。

- (20) 如(19)所記載之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵在於：在前述步驟(a)中製作具有矽(X 原子%)、與中間合金元素(Y 原子%)及 1 個以上的複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 $\dots$ 原子%)為滿足下式之組成的矽中間合金；

$$10 \leq X < [\text{Si 最大含有量}] \quad \text{式(1)}$$

$$10 \leq a \div (a+Y) \times 100 \leq [\text{Si 最大含有量}] \quad \text{式(2)}$$

但， $a = X - 1.5 \times (Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots)$ [Si 最大含有量]

係與所含有的中間合金元素相對應的表 2 中之 Si 最大含有量。

- (21) 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：形成矽中間合金之步驟(a)，其中矽中間合金為矽、與表 2 所記載的一個以上之中間合金元素之合金，而矽的比例為占全體的 10 原子%以上、且與所含有的前述中間合金元素相對應之表 2 中的 Si 最大含有量之中的最高值以下；使浸漬於合金浴中而分離成矽微粒子、矽和複合物元素之矽化合物粒子、第 2 相之步驟(b)，其中該合金浴係由與前述中間合金元素相對應之表 2 記載的 1 個以上之熔融金屬元素的熔融金屬液、且與前述中間合金元素相對應之表 2 記載的 1 個以上之複合物元素為各含有 10 原子%以下、而總計 20 原子%以下而成；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相為由前述中間合金元素和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成。

- (22) 如(19)所記載之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵在於：前述步驟(a)中，前述矽中間合金為厚度 $0.1\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$

之細帶狀、箔片狀或線狀，或者是粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粉末狀、粒狀或塊狀。

- (23) 如(19)所記載之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者是以昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。
- (24) 如(19)所記載之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵在於：前述步驟(a)為藉由單輥鑄造機或雙輥鑄造機，將前述矽、前述中間合金元素及前述複合物元素之熔融金屬，製造成細帶狀或薄板狀的矽中間合金之步驟。
- (25) 如(19)所記載之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵在於：前述步驟(a)為使用微粒化法，將前述矽、前述中間合金元素及前述複合物元素之熔融金屬，製造成粉末狀的矽中間合金之步驟。
- (26) 如(19)所記載之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵在於：前述步驟(a)係包括於鑄型內，將前述矽、前述中間合金元素及前述複合物元素之熔融金屬予以冷卻，而製造成塊狀的矽中間合金之步驟。
- (27) 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：形成矽中間合金之步驟(a)，其係按照使得矽的比例成為占全體的 $10\sim 30$ 原子%(X 原子%)、且滿足申請專利範圍第 20 項之式(1)、(2)的方式，將從由 As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 $\dots$ 原子%)摻

混於 Cu(Y 原子%)內，而使形成厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粉末狀/粒狀/塊狀的矽中間合金；使前述矽中間合金分離之步驟(b)，其係藉由將前述矽中間合金浸漬於以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成的熔融金屬液，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相；移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相為由前述 Cu 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，前述步驟(c)係具備以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上溶解前述第 2 相並予以除去之步驟、或者昇溫減壓而只將前述第 2 相蒸發並予以除去之步驟。

- (28) 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：形成矽中間合金之步驟(a)，其係將比例為占全體的 $10\sim 30$ 原子%(X 原子%)的矽摻混於 Cu(Y 原子%)內，而形成厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粒狀/塊狀的矽中間合金；使前述矽中間合金分離之步驟(b)，其係藉由將前述矽中間合金浸漬於合金浴中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相，其中該合金浴係在以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成的熔融金屬液中，添加由 As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素各 10 原子%以

下、總計 20 原子%以下所形成者；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相為由前述 Cu 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上，溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

- (29) 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：形成矽中間合金之步驟(a)，其係按照使得矽的比例成為占全體的 10~50 原子%(X 原子%)、且滿足申請專利範圍第 20 項之式(1)、(2)的方式，將從由 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、...原子%)摻混於 Mg(Y 原子%)內，而使形成厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粉末狀/粒狀/塊狀的矽中間合金；使前述矽中間合金分離之步驟(b)，其係藉由將前述矽中間合金，浸漬於以從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成之熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相之步驟(b)；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相為由前述 Mg 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步

驟。

(30) 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：形成矽中間合金之步驟(a)，其係將比例為占全體之 10~50 原子%(X 原子%)的矽摻混於 Mg(Y 原子%)內，而形成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50 μ m 之粒狀/塊狀的矽中間合金；使矽中間合金分離之步驟(b)，其係藉由將前述矽中間合金浸漬於合金浴中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相；其中該合金浴係以在從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成之熔融金屬液中，添加 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素：各 10 原子%以下、總計 20 原子%以下而形成者；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相為由前述 Mg 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上，溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

(31) 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：形成矽中間合金之步驟(a)，其係按照使得矽的比例成為占全體的 10~55 原子%(Y 原子%)、且滿足申請專利範圍第 20 項之式(1)、(2)的方式，將從由 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Os、

Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、……原子%)摻混於 Ni(Y 原子%)內，而形成厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粉末狀/粒狀/塊狀的矽中間合金；使前述矽中間合金分離之步驟(b)，其係將矽中間合金浸漬於以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成的熔融金屬中；而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相為由前述 Ni 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

- (32) 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：形成矽中間合金之步驟(a)，其係將矽的比例為占全體的 $10\sim 55$ 原子%(Y 原子%)摻混於 Ni(Y 原子%)內，而形成厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粒狀/塊狀之矽中間合金；使矽中間合金分離之步驟(b)，其係將矽中間合金浸漬於合金浴中使之分離，其中該合金浴係在以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成之熔融金屬液中，添加從由 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、

Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素各 10 原子%以下、總計 20 原子%以下而形成者使之分離成矽粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相為由前述 Ni 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上來溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

- (33) 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：形成矽中間合金之步驟(a)，其係按照使得矽的比例成為占全體的 10~80 原子%(Y 原子%)、且滿足申請專利範圍第 20 項之式(1)、(2)的方式，將從由 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、... 原子%)摻混於 Ti(Y 原子%)內，而形成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50 μ m 之粉末狀/粒狀/塊狀的矽中間合金；使前述矽中間合金分離之步驟(b)，其係將前述矽中間合金浸漬於以從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成之熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相為由前述 Ti 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金

屬元素所構成，前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上來溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

- (34) 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：形成矽中間合金之步驟(a)，其係將矽的比例為占全體之 10~80 原子%(Y 原子%)摻混於 Ti(Y 原子%)內，而形成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50 μ m 之粒狀/塊狀的矽中間合金；使矽中間合金分離之步驟(b)，其係將矽中間合金浸漬於合金浴中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相，其中該合金浴係在以從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成的熔融金屬液中，添加從由 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素各 10 原子%以下、總計 20 原子%以下而成者；及移除前述第 2 相之步驟(c)；且前述第 2 相為由前述 Ti 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

(發明之效果)

依據本發明即能夠得到：實現高容量及良好的循環特性、且適用於鋰離子電池用之負極材料等之多孔質矽粒子及多孔

質矽複合物粒子。

(用以實施發明之形態)

[多孔質矽粒子]

(多孔質矽粒子之構成)

參照圖1，說明與本發明有關之多孔質矽粒子1。多孔質矽粒子1為具備具有連續的空隙之三次元網目構造的多孔質體，且為由矽微粒子3接合而成、平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 、而平均空隙率為 $15\sim 93\%$ 。又，其特徵在於：多孔質矽粒子1的係含有以除氧之外的元素之比率計80原子%以上的矽，而剩餘的則是含有後述的中間合金元素、熔融金屬元素、其他不可避免的不純物之中實的粒子。

另外，此種矽微粒子的表面上即使是形成有20nm以下之氧化物層，在特性上也是沒有問題的。

更且，矽微粒子的表面之氧化物層(氧化膜)係能夠在以鹽酸等除去第2相之後，再藉由浸漬於 $0.0001\sim 0.1\text{N}$ 之硝酸來形成。或者是也可以在以減壓蒸餾除去第2相之後，保持於 $0.00000001\sim 0.02\text{MPa}$ 之氧分壓下來形成。

又，如圖1(b)所示，將多孔質矽粒子1區分為：半徑方向上的50%以上之表面附近區域S、與半徑方向上50%以下之粒子內部區域I，並將構成多孔質矽粒子之表面附近區域的矽微粒子之平均粒徑設為 D_s ，將構成多孔質矽粒子之粒子內部區域的矽微粒子之平均粒徑設為 D_i 時， D_s/D_i 為 $0.5\sim 1.5$ 。

又，在多孔質矽粒子之中，表面附近區域S的空隙率 X_s 、與粒子內部區域I的空隙率 X_i 之比 X_s/X_i 為 $0.5\sim 1.5$ 。

即，本發明之此種多孔質矽粒子係在表面附近區域及粒子內部區域均具有同樣的細孔構造，且粒子全體皆具有幾乎均一

的細孔構造。

構成多孔質矽粒子1的矽微粒子3之特徵在於：其係平均粒徑或平均支柱徑為 $2\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ 、具有結晶性之單結晶、且含以除氧之外的元素比率計為80原子%以上之矽的中實粒子。另外，倘若幾乎球形的微粒子為獨立存在時，雖然就能夠測定它的粒徑，然而在由複數個微粒子所接合而成為約略柱狀的情況下，則使用與垂直於長軸的斷面之柱的直徑相對應的平均支柱徑來進行評價。

本發明之三次元網目構造係指：在離相分解過程所生成的共連續構造、或者像海綿構造這樣地由空孔相互連接而成的構造之意。多孔質矽粒子所具有的空孔之空孔徑為 $0.1\sim 300\text{nm}$ 左右。

矽微粒子3的平均粒徑或平均支柱徑係 $2\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ ，較佳者是 $10\sim 500\text{nm}$ ，更佳者是、 $15\sim 100\text{nm}$ 。又，多孔質矽粒子1的平均空隙率係 $15\sim 93\%$ ，較佳者是 $30\sim 80\%$ ，更佳者是 $40\sim 70\%$ 。

又，矽微粒子3彼此為局部地接合在一起，矽微粒子3的接合部之面積為占前述矽微粒子的表面積之30%以下。即，與假定矽微粒子3為獨立存在所求得的表面積相比之下，多孔質矽粒子1的表面積係70%以上。

本發明相關的多孔質矽粒子，通常是凝集存在的。粒徑的量測係併用電子顯微鏡(SEM)的影像資訊、及動態光散射光度計(DLS)之體積基準中位徑。平均粒徑係可以先藉由SEM影像確認粒子形狀，利用影像解析軟體(例如，旭化成步驟公司製「A像君」(註冊商標))求出粒徑；將粒子分散於溶劑中後藉由DLS(例如，大塚電子製DLS-8000)進行測定。DLS測定時，若粒子是

充分地分散而不是凝集的情況，則以SEM和以DLS幾乎可得到相同的測定結果。

又，構成多孔質矽粒子的矽微粒子，由於是相互地接合著的緣故，因而主要是使用表面掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡來求得其平均粒徑。

又，所謂的平均支柱徑的定義是指：在縱橫(aspect)比為5以上的棒狀(柱狀)之矽粒子當中，以該柱之直徑來當做支柱徑；而以該支柱徑的平均值當做平均支柱徑。該支柱徑，主要是以SEM對於粒子進行觀察而求得的。

平均空隙率係指粒子中的空隙之比例。次微米以下的細孔，雖然也可以利用室素氣體吸附法來進行測定，然而在細孔尺寸橫跨廣泛範圍的情況下，則可以藉由電子顯微鏡觀察、或水銀壓入法(JIS R 1655「藉由精密瓷體之水銀壓入法測定成形體氣孔徑分布的方法」，由水銀侵入空隙內之際的壓力與水銀體積之關係來導出)、氣體吸附法(JIS Z 8830：2001，測定氣體吸附的粉體(固體)之比表面積的方法)等來進行測定。

本發明相關的多孔質矽粒子1係利用Si中間合金之Si濃度、及其中間合金製造時的冷卻速度，而成為 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 的平均粒徑。另外，藉由使Si濃度降低、或使冷卻速度加快，則粒徑會變小。就當做負極用活性物質使用上而論，其平均粒徑之較佳者為 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ ，更佳者是 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、更理想者是 $5\sim 20\mu\text{m}$ 。因此，在多孔質矽粒子為小的情況下，其係做為凝集體或造粒體來使用。又，在多孔質矽粒子為大的情況下，則即使將此種多孔質矽粒子粗略地粉碎來使用，也是沒有任何問題的。

(多孔質矽粒子之製造方法的概略內容)

使用圖2來說明多孔質矽粒子1之製造方法的概略內容。

首先，如圖2(a)示這樣地，將矽及中間合金元素予以加熱，使之熔融而製作成矽中間合金7。

之後，將矽中間合金7浸漬於表1所記載的熔融金屬元素之熔融金屬液中。在此之際，如圖2(b)所示這樣地，矽中間合金7的中間合金元素，會溶出到熔融金屬液中等，而形成主要由熔融金屬元素構成的第2相9，只有矽析出或結晶出而成為矽微粒子3。第2相9係由中間合金元素和熔融金屬元素之合金所構成、或者是由與中間合金元素置換過的熔融金屬元素所構成。此等矽微粒子3係相互地接合而形成三次元網目構造。

然後，如圖2(c)所示這樣地，藉由使用酸或鹼等之脫成分腐蝕等之方法而除去第2相時，就可得到由矽微粒子3接合而成的多孔質矽粒子1。

說明在各步驟中之現象。當將矽和中間合金元素(X)予以熔融、凝固時，則矽和中間合金元素的合金之矽中間合金7就會被形成。

之後，當將矽中間合金浸漬於如表1所規定的熔融金屬元素(Y)浴之中時，熔融金屬元素(Y)就會邊擴散邊滲透到矽中間合金中，而矽中間合金中的中間合金元素(X)就會形成熔融金屬元素(Y)和合金層之第2相。或者，合金中的中間合金元素(X)就會溶出到熔融金屬元素(Y)之金屬浴中，而熔融金屬元素(Y)就形成新的第2相。在此種反應之中，矽中間合金中所含的矽原子會殘存下來。結果，在該矽原子從擴散的狀態而凝集成奈米尺寸之際，矽原子的網絡就被建構而形成三次元網目構造。

另外，中間合金中的非合金之矽初晶，則與浸漬步驟中的矽微粒子之析出沒有關連、又且與脫成分腐蝕等之第2相的移

除也沒有關連，因而矽的初晶依原樣地殘存著。所以，一度成為結晶的矽是粗大的，而不形成三次元網目構造。因此之故，在形成矽中間合金的步驟中，較宜是不在矽合金中產生矽的結晶。

藉由以上之步驟，對於中間合金元素(X)與熔融金屬元素(Y)而言，以下的條件就變得有必要了。

- 條件1：熔融金屬元素(Y)的熔點必須比矽的熔點還低50K以上。

假定熔融金屬元素(Y)的熔點和矽的熔點相近的話，則在將矽合金浸漬於熔融金屬元素的熔融金屬之際矽就會溶解到熔融金屬中，因而條件1是有必要的。

- 條件2：在使矽和中間合金元素凝固之際，必須不使產生Si初晶。

於形成矽和中間合金元素(X)的合金之際，當矽濃度增加的情況就會成為過共晶區域而致使形成粗大的矽初晶。該矽結晶就不會在浸漬步驟中發生矽原子之擴散、再凝集，以致不形成三次元網目構造。

- 條件3：對於熔融金屬元素之矽的溶解度，必須是比5原子%還低。

因為於中間合金元素(X)和熔融金屬元素(Y)形成第2相之際，有必要使得在第2相中不含矽的緣故。

- 條件4：中間合金元素和熔融金屬元素，必須是不會被分離成2相。

在中間合金元素(X)和熔融金屬元素(Y)分離成2相的情況，中間合金元素係比矽合金還不會被分離，以致不發生矽原子之擴散、再凝集。更且，即使以酸進行處理，在矽粒子中也會殘存中間合金元素。

當考慮以上的條件1~4時，則用以製造多孔質矽粒子上所可以使用的中間合金元素、與熔融金屬元素之組合，就會成為如以下所述這樣了。又，矽的比例係占全體的10原子%以上、而在與中間合金元素相對應的下述表1中之Si最大含有量當中之最高值以下。

[表1]

中間合金 元素	Si 最大含有量 〔原子%〕	熔融金屬元素
As	50	Ag、Al、Cd、Ga、In、Sn、Zn
Ba	77	Ag、Al、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sn、Tl、Zn
Ca	69	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Ce	87	Ag、Al、Au、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn
Co	77	Al、Be、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Cr	82	Al、Be、Ga、Sb、Zn
Cu	30	Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Er	65	Ag、Al、Au、Bi、Ga、In、Sn、Tl、Zn
Fe	67	Al、Be、Ga、Sb、Sn、Zn
Gd	64	Ag、Au、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Hf	91	Al、Au、Be、Ga、Sn
Lu	63	Ag、Al、Au、Bi、Ga、Pb、Sn、Tl、Zn
Mg	50	Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Mn	67	Ag、Al、Au、Bi、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Mo	98	Al、Be、Ga、Sb、Sn、Zn
Nb	98	Al、Au、Be、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Nd	83	Ag、Al、Au、Bi、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Tl、Zn
Ni	55	Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn
P	50	Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sn、Zn
Pd	52	Al、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Pr	83	Ag、Al、Au、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Pt	67	Ag、Al、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Pu	83	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sn、Zn
Re	90	Be
Rh	67	Al、Bi、Pb、Sb、Sn、Zn
Ru	83	Al、Be、Sn、Zn
Sc	85	Ag、Al、Ga、In
Sm	85	Ag、Al、Au、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Sr	80	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Tl、Zn
Ta	99	Al、Au、Be、Ga、In
Te	35	Ag、Al、Au、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Th	95	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、In、Pb、Sn、Tl、Zn
Ti	82	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn
Tm	85	Ag、Al、Au、Bi、Ga、In、Zn
U	86	Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、Pb、Sb、Sn、Zn
V	97	Al、Au、Be、Ga、Sn、Zn
W	98	Al、Be
Y	82	Ag、Al、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn
Yb	82	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Zr	90	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn

在使用Cu當做中間合金元素的情況，相對於Si與中間合金元素之和而言，Si之含量為10~30原子%、所得到的多孔質矽粒子之平均空隙率為47~85%。

在使用Mg當做中間合金元素的情況，相對於Si與中間合金元素之和而言，Si之含量為10~50原子%、所得到的多孔質矽粒子之平均空隙率為42~92%。

在使用Ni當做中間合金元素的情況，相對於Si與中間合金元素之和而言，Si之含量為10~55原子%、所得到的多孔質矽粒子之平均空隙率為15~85%。

在使用Ti當做中間合金元素的情況，相對於Si與中間合金元素之和而言，Si之含量為10~82原子%、所得到的多孔質矽粒子之平均空隙率為15~89%。

另外，雖然是可以使用該所列舉的元素之二個以上來當做中間合金元素，然而在該情況下，則是使用與此等的中間合金元素之任一者均相對應的熔融金屬元素，來當做熔融金屬元素。

(多孔質矽粒子之製造方法)

說明本發明相關的多孔質矽粒子之製造方法。

首先，將由矽、和從表1所記載的As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、P、Pd、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr構成群組中選出的一個以上之中間合金元素，按照使得矽的比例為占全體之10~98原子%、較佳者是15~50原子%的方式所摻混而成的混合物，以真空爐或非氧化性雰圍氣爐等進行加熱，使之熔解。然後，例如，使用雙輥鑄造機之薄板連續鑄造、或如圖3所示這樣的單

輥鑄造機11等，將熔融的矽合金13，邊從坩堝15滴下，邊接觸依圖中箭頭方向旋轉的鋼製輥17，使之凝固，而製造出線狀或細帶狀的矽中間合金19。另外，線狀的母合金，也可以是以直接紡絲法加以製造而得。或者，也可以將矽中間合金製成與線狀、細帶狀不同的具有一定長度的箔片狀。

線狀或細帶狀的矽中間合金19之厚度，較宜是 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ ；更佳者是 $0.1\sim 500\mu\text{m}$ ；更理想者是 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 。矽中間合金在凝固時之冷卻速度宜是 0.1K/s 以上；較佳者是 100K/s 以上；更佳者是 400K/s 以上。這是由於：利用將在凝固初期所生成的初晶之粒徑予以縮小，藉以寄望縮短在其後的步驟中熱處理時間。又，由於使得該初晶的粒徑變小，則多孔質矽粒子的粒徑也成比例地縮小。另外，當矽合金(中間合金)的厚度成為厚達 2mm 以上時，由於Si含量高的緣故以致缺乏韌性而產生割裂、斷線等，所以從此點看來它是不合宜的。

其次，將矽中間合金，浸漬於與所使用的中間合金元素相對應之在表1記載的從Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn中所選擇的熔融金屬元素之熔融金屬液中，以使形成矽的離相分解(矽微粒子之析出)與中間合金元素和熔融金屬元素的合金之第2相、或與中間合金元素置換過的前述熔融金屬元素所構成之第2相。在此浸漬步驟中，首先形成Si微粒子。浸漬步驟係使用：例如，以如圖4所示這樣的熔融金屬浸漬裝置21，將細帶狀矽中間合金19往圖中箭頭方向輸送而浸漬於熔融金屬元素的熔融金屬液23中。然後，透過沉浸輥25、支承輥27捲取。熔融金屬液23係於比熔融金屬元素的液相線溫度還高 10K 以上的高溫下加熱。向熔融金屬液23之浸漬，雖然也是隨著熔融金屬溫度而定，然而較宜是5秒以上10000秒以

下。這是因為：當實施10000秒以上之浸漬時，就會生成粗大的Si粒的緣故。之後，於非氧化性雰囲気下，將它冷卻。另外，如後述，在熔融金屬液23內，較佳者是不含氧者。

然後，藉由以酸、鹼、有機溶劑中之至少1種溶解而除去之步驟、或者以昇溫減壓前述第2相而只蒸發除去該第2相之步驟，來除去由中間合金元素和熔融金屬元素的合金之第2相或與中間合金元素置換過的前述熔融金屬元素所構成之第2相。藉由除去第2相，而得到孔質矽粒子。另外，用來當做酸者，只要是能將中間合金元素和熔融金屬元素溶解、但不溶解矽的酸即可，舉例來說，它可以是硝酸、鹽酸、硫酸等。

在以酸、鹼、有機溶劑等進行溶解、或以昇溫減壓蒸餾而除去第2相之後，就可得到由微粒子構成的多孔質矽粒子。在以酸、鹼、有機溶劑等進行溶解的情況下，也進行洗淨、乾燥。隨著矽中間合金的矽濃度、或製造矽中間合金時之冷卻速度而定，粒徑就會成為 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 。另外，隨著降低矽濃度、或加快冷卻速度，粒徑會跟著變小。就當做負極用活性物質使用而論，較佳者是它的平均粒徑為 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ ；更佳者是 $1\sim 30\mu\text{m}$ ；更理想者是 $5\sim 20\mu\text{m}$ 。因此，在多孔質矽粒子是小的情況下，使用具有導電性之黏結劑來製作凝集體或造粒體，製成漿料狀而塗布於集電體上來使用。又，在多孔質矽粒子為大的情況下，即使以乳鉢等將該多孔質矽粒子粗略地粉碎來使用，也是沒有任何問題的。由於微粒子彼此是局部地接合，所以能夠簡便地破碎。

(多孔質矽粒子的製造方法之其他例)

至於多孔質矽複合物粒子1的製造方法之其他的例子，其係可以使用粉末狀、粒狀、塊狀的矽中間合金，來代替線狀或

細帶狀矽中間合金 19。

首先，將矽、及表1所記載的從由As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、P、Pd、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr構成群組中所選出的一個以上之中間合金元素，按照使得矽之比例成為占全體的10～98原子%、較佳者是15～50原子%的方式摻混而成的混合物，以真空爐或非氧化性雰囲気氣爐等予以加熱、熔解。然後，以如圖5所示這樣的微粒化法製造粒/粉狀的矽中間合金之方法、或以如圖6所示之錠塊製造法製得塊狀的鑄塊，更進一步地以進行機械粉碎之方法而製造成粒狀矽中間合金。

圖5(a)為顯示可以藉由氣體微粒化法來製造粉末狀矽中間合金39的氣體微粒化裝置31。在坩堝33中係有經以誘導加熱等而熔解的矽和中間合金元素之矽合金13，將該矽合金從噴嘴35滴下，並同時地吹送來自氣體射出機37的惰性氣體之噴射流38，將矽合金13的熔融金屬液予以粉碎，使之凝固成為液滴而形成粉末狀矽中間合金39。

圖5(b)為顯示可以藉由旋轉圓盤微粒化法來製造粉末狀矽中間合金51的旋轉圓盤微粒化裝置41。在坩堝43中係有經熔解的矽和中間合金元素之矽合金13，將該矽合金從噴嘴45滴下，以高速旋轉矽合金13的熔融金屬液，使之落在旋轉圓盤49上，於切線方向上施加剪力進行破碎，進而形成粉末狀矽中間合金51。

圖6係說明藉由錠塊製造法來形成塊狀矽中間合金57之步驟的圖。首先，將矽合金13之熔融金屬從坩堝53移入鑄型55。然後，在鑄型55內將矽合金13予以冷卻固化之後，再除去鑄型

55而得到塊狀矽中間合金57。視需要而定，將塊狀矽中間合金57予以粉碎而得到粒狀矽中間合金。

粒狀矽中間合金的厚度，較佳者是 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ ；更佳者是 $0.1\sim 10\text{mm}$ ，更理想者是 $1\sim 5\text{mm}$ 。矽合金於凝固時的冷卻速度係 0.1K/s 以上。另外，矽中間合金的厚度變成厚達 50mm 以上時，因為熱處理時間就變長，以致多孔質矽粒子的粒徑就會成長而成為粗大化，所以不是理想的。在該情況下，可以用後述之方式來對應，即對於該矽中間合金實施機械式粉碎而使之成為 50mm 以下。

其次，將矽中間合金浸漬於：與所使用的中間合金元素相對應的表1所記載之由Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn中所選擇的熔融金屬元素之熔融金屬液中，使形成矽之離相分解和中間合金元素與熔融金屬元素之合金的第2相。另外，此種熔融金屬中的氧，理想上是預先減低至 100ppm 以下；較佳者是減低至 10ppm 以下；更佳者是減低至 2ppm 以下。這是因為：熔融金屬中的溶存氧與矽反應而形成矽石，以它為核，矽會成長為刻面(facet)狀、粗大化所致。其解決對策係可以藉由木碳、石墨等之固體還原材、或藉由非氧化性氣體來進行還原；又，也可以預先添加與氧間之親和力強的元素；於該浸漬步驟中，初次形成矽微粒子。

浸漬步驟係使用如圖7(a)所示這樣的熔融金屬浸漬裝置61，將粒狀矽中間合金63置入浸漬用籠65而使熔融金屬元素浸漬於熔融金屬69。在此之際，如圖7(a)所示這樣地，可以經由讓擠押滾筒67上下作動以對於矽中間合金或熔融金屬提供機械式振動、或者藉由超音波提供振動，使用如圖7(b)所示的機械式攪拌機81的機械攪拌、使用氣體吹送泵83的氣體噴射器、或

使用電磁力來攪拌熔融金屬液，而使之在短時間內進行反應。然後，非氧化性雰囲気下向上提取而予以冷卻。熔融金屬液69或79係加熱至比熔融金屬元素的液相線溫度還高10K以上的高溫。於熔融金屬液之浸漬，雖然也是隨著熔融金屬溫度而定，然而較佳者是5秒以上10000秒以下。這是由於當實施10000秒以上之浸漬時，就會生成粗大Si粒的緣故。

之後，和前述的製造方法同樣地除去第2相而製得多孔質矽粒子。

(多孔質矽粒子之效果)

依據本發明，就能夠得到具備從來沒有過的3次元網目狀構造之多孔質矽粒子。

依據本發明，就能夠得到粒子全體皆具有幾乎均一的細孔構造之多孔質矽粒子。這是因為：從熔融金屬液內的矽中間合金而來的矽微粒子之析出乃是在高溫的熔融金屬中進行，以致熔融金屬會滲透到粒子內部。

本發明相關的多孔質矽粒子，當被當做鋰離子電池的負極活性物質使用時，就能夠得到高容量且長壽命的負極。

[多孔質矽複合物粒子]

(多孔質矽複合物粒子之構成)

參照圖8說明本發明相關的多孔質矽複合物粒子。如圖8(a)所示這樣地，本發明相關的多孔質矽複合物粒子101係由矽微粒子103和矽化合物粒子105接合而成，多孔質矽複合物粒子101的平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ，多孔質矽複合物粒子101的平均空隙率為15~93%，並具有由連續的空隙構成的三次元網目構造。

本發明之三次元網目構造係指：在離相分解過程所產生的

共連續構造或像海綿構造這樣的由空孔相互連接而成的構造之意。多孔質矽複合物粒子所具有的空孔之空孔徑為 0.1～300nm 左右。

在多孔質矽複合物粒子101中，半徑方向上的50%以上之表面附近區域的空隙率 X_s 、與半徑方向上50%以內的粒子內部區域之空隙率 X_i 的比 X_s/X_i 為0.5～1.5。

也就是說，本發明中此種的多孔質矽複合物粒子係在表面附近區域和粒子內部區域具有同樣的細孔構造，粒子全體具有幾乎均一的細孔構造。

空隙率 X_s 係可以藉由SEM觀察多孔質矽複合物粒子101的表面來求得，而空隙率 X_i 係可以藉由SEM觀察在多孔質矽複合物粒子101的剖面之該等粒子內部區域上該相當的箇處所來求得。

矽微粒子 103 之平均粒徑或平均支柱徑為 2nm～2 μ m，較佳者是 10～500nm，更佳者是 20～300nm。又，平均空隙率係 15～93%，較佳者是 50～80%，更佳者是 60～70%。再者，各個矽微粒子 103 之結晶構造皆是具有結晶性的單結晶。又，矽微粒子 103 係含有以除氧之外的元素之比率計為 80 原子%以上的矽，而其餘的是含有如後述的中間合金元素、熔融金屬元素、其他之不可避免的不純物之中實的微粒子。

又，如圖8(b)所示這樣地，將多孔質矽複合物粒子101區分成：在半徑方向上的50%以上之表面附近區域S、與在半徑方向的50%以下的粒子內部區域I，而當將構成多孔質矽複合物粒子的表面附近區域之矽微粒子的平均粒徑設為 D_s ，將構成多孔質矽複合物粒子的粒子內部區域之矽微粒子的平均粒徑設為 D_i 時， D_s/D_i 為0.5～1.5。

平均粒徑Ds係可以藉由SEM觀察多孔質矽複合物粒子1的表面來求得，而平均粒徑Di係可以藉由SEM觀察多孔質矽複合物粒子1的粒子內部區域上該相當的箇所之斷面來求得。

矽化合物粒子 105 之平均粒徑係 50nm~50 μ m，較佳者是 100nm~20 μ m，更佳者是 200nm~10 μ m。又，在組成上，其為從由 As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素、及由 50~75 原子%的矽與如後述的中間合金元素、熔融金屬元素、其他的不可避免之不純物所構成之中實的具有結晶性之粒子。又，通常矽化合物粒子 105 是比矽微粒子 103 還大。

又，於多孔質矽複合物粒子 101 的表面上，即在矽微粒子 103 或矽化合物粒子 105 上即便形成厚度 20nm 以下、或以個別的矽微粒子 103 或矽化合物粒子 105 之粒徑比計為 10%以下的氧化物層，在特性上也是沒有問題的。

多孔質矽複合物粒子 101 的表面之氧化物層係可以藉由在移除第 2 相之後，再浸漬於 0.0001~0.1N 的硝酸中來形成。或者，也可以是藉由在移除第 2 相之後，再保持於 0.00000001~0.02MPa 的氧分壓下來形成。當形成該矽等之氧化物層時，多孔質矽複合物粒子 101 即便在大氣中也會變成極其安定的，因而就沒有需要在套手工作箱(glove box)等之中進行處理了。

由於本發明相關的多孔質矽複合物粒子通常是凝集存在的，因而粒子的平均粒徑，在本文中係指一次粒子的平均粒徑。在粒徑之計測上，其係併用電子顯微鏡(SEM)之影像資訊和動態光散射光度計(DLS)之體積基準中位徑。平均粒徑係可

以先藉由 SEM 影像確認粒子形狀，以影像解析軟體(例如，旭化成步驟公司製「A 像君」(註冊商標))求出粒徑，將粒子分散溶媒後再藉由 DLS(例如，大塚電子製 DLS-8000)進行測定。於 DLS 測定時，若粒子是充分地分散著而不凝集，則於 SEM 和 DLS 就會得到幾乎相同的測定結果。

又，構成多孔質矽複合物粒子的矽微粒子和矽化合物粒子，由於是相互地接合的緣故，所以主要使用表面掃描式電子顯微鏡或穿透式電子顯微鏡來求取平均粒徑。

又，所謂的平均支柱徑，在縱橫比為 5 以上的棒狀(柱狀)之矽粒子中是將其柱的直徑定義為支柱徑。以該支柱徑的平均值當做平均支柱徑。該支柱徑主要是藉由進行粒子之 SEM 觀察而求得的。

平均空隙率係指粒子中的空隙之比例。次微米以下的細孔是可以藉由窒素氣體吸附法來測定，然而在細孔尺寸為涵蓋廣範圍的情況下，則可以藉由電子顯微鏡觀察、水銀壓入法(JIS R 1655「藉由精密瓷體之水銀壓入法的成形體氣孔徑分布測定方法」、由水銀向空隙內入侵時的壓力和水銀體積的關係來導出)等來進行測定。又，BET 比表面積係可以藉由窒素氣體吸附法來進行測定。

本發明相關的多孔質矽複合物粒子 101 係藉由 Si 中間合金的 Si 濃度或在製造其中間合金時的冷卻速度而成為 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 的粒徑。另外，藉由降低 Si 濃度或加快冷卻速度，粒徑也會變小。在當做負極用活性物質使用上，該平均粒徑較佳為 $0.1 \sim 50\mu\text{m}$ ，更佳者是 $1 \sim 30\mu\text{m}$ ，更理想是 $5 \sim 20\mu\text{m}$ 。因此，在多孔質矽複合物粒子是小的情況下，其係形成凝集體或造粒體來使用的。又，在多孔質矽複合物粒子是大的情況下，

即使將該多孔質矽複合物粒子粗大地粉碎後來使用，也是沒有任何問題的。

(多孔質矽複合物粒子的第1製造方法之概要)

利用圖9來說明多孔質矽複合物粒子101的製造方法的概況。

首先，圖如 9(a)所示這樣地，將矽、和中間合金元素與複合物元素一起加熱，使之熔融而製作成矽中間合金 107。在此之際，當將矽和複合物元素與中間合金元素予以熔融、凝固時，就會形成矽和複合物元素與中間合金元素的中間合金 107、及矽和複合物元素構成的矽化合物粒子。

之後，將矽中間合金107浸漬於熔融金屬元素的熔融金屬液中。當將矽中間合金107浸漬於熔融金屬浴中時，熔融金屬元素就會滲透到矽中間合金107中。此時，中間合金元素，一邊會與熔融金屬元素形成合金固相，一邊會因更進一步地滲入熔融金屬元素而形成液相。在該液相區域內殘留有矽原子和複合物元素。在該矽原子或複合物元素從擴散的狀態開始凝集之際，矽微粒子103就會析出，成為矽原子和複合物元素之合金的網絡，進而形成三次元網目構造。即，如圖9(b)所示這樣地，矽中間合金107之中間合金元素，會於熔融金屬液中溶出等而形成第2相109，矽會析出而形成矽微粒子103。第2相109係由中間合金元素和熔融金屬元素的合金、或者由經與中間合金元素置換過的熔融金屬元素所構成。又，矽化合物粒子105係不受熔融金屬元素的熔融金屬液的影響而就依原來的樣子殘留著。此等矽微粒子103、矽化合物粒子105係相互地接合而形成三次元網目構造。

另外，在浸漬於熔融金屬浴之步驟中，矽單獨的矽初晶、

或矽與複合物元素之化合物，即使熔融金屬元素滲入也不會引起矽原子或複合物元素的再凝集，矽初晶或複合物元素之化合物會依原樣而殘留著。因而，較佳者是提高在製作矽中間合金 107 時的冷卻速度來控制彼等之粒徑。

然後，如圖9(c)所示這樣地，藉由以使用酸或鹼等的脫成分腐蝕等之方法來移除第2相109時，就可得到矽微粒子103和矽化合物粒子105接合而成的多孔質矽複合物粒子1。

從以上的步驟看來，在中間合金元素和複合物元素與熔融金屬元素方面，以下的條件就成為必要的。

- 條件 1: 熔融金屬元素的熔點必須比矽的熔點還低 50K 以上。

假定熔融金屬元素的熔點與矽的熔點相近時，由於在將矽中間合金浸漬於熔融金屬元素的熔融金屬液中之際，矽就會熔解於熔融金屬中，因而條件 1 是必要的。

- 條件 2: 在使矽和中間合金元素凝固之際，必須不產生 Si 初晶。

在形成矽和中間合金元素的合金之際，於矽濃度增加的情況下成為過共晶區域時，就會形成粗大的矽初晶。該矽初晶，在浸漬步驟中的矽原子不會發生擴散/再凝集，進而不形成三次元網目構造。

- 條件 3: 矽對於熔融金屬元素的溶解度必須比 5 原子%還低。

在中間合金元素和熔融金屬元素形成第 2 相之際，必須使得矽不包含於第 2 相中。

- 條件 4: 中間合金元素和熔融金屬元素係 2 相不分離。

在中間合金元素和熔融金屬元素分離為 2 相的情況，中間合金元素為比矽中間合金更不被分離，

因而不發生矽原子之擴散/再凝集。更且，即便以酸進行處理，在矽粒子中也會殘留有中間合金元素。

- 條件 5：矽和複合物元素必須不會分離成 2 相。

在矽和複合物元素易分離成 2 相的情況下，必須是在最終時仍不會得到由矽和複合物元素之合金構成的矽化合物粒子。

- 條件 6：與熔融金屬元素相對應的中間合金元素必須是在可選擇的元素中不含有複合物元素。

複合物元素是可選擇來當做中間合金元素的元素，在具備如前述這樣的中間合金元素之特徵的情況，熔融金屬元素與複合物元素乃形成第 2 相，在以酸進行處理之際，複合物元素會被除去。

當考慮以上的條件 1~6 時，則供用來製造多孔質矽複合物上所可以使用的中間合金元素、複合物元素、及熔融金屬元素的組合、以及其所得到的多孔質矽複合物之空隙率，就如以下所述。又，複合物元素的比例為矽之 1~33 原子%。更且，矽的比例，相對於矽與中間合金元素及前述複合物元素之和而言，其為 10 原子%以上；與中間合金元素相對應的下述表 2 中之 Si 最大含有量的值(在含有複數個中間合金元素的情況下，其為將與各個中間合金元素相對應的表 2 中之 Si 最大含有量，依照與中間合金元素的比例而定所分配的值)係如以下者。又，在含有複數個中間合金元素的情況下，其係使用與各個中間合金元素共通之可供使用的複合物元素和熔融金屬元素。

[表 2]

中間合金元素	Si 最大含有量 〔原子%〕	複合物元素	熔融金屬元素	空隙率
Co	77	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Al、Be、Ga、In、Sb、Sn、Zn	15~84
Cr	80	As、Ba、Ca、Ce、Co、Cu、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Al、Be、Ga、Sb、Zn	15~85
Cu	30	As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn	47~85
Fe	67	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、Co、Er、Gd、Hf、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Ti、Zn	15~85
Mg	50	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn	42~92
Mn	67	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ag、Al、Au、Bi、Ga、In、Sb、Sn、Zn	15~85
Mo	80	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pr、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Al、Be、Ga、Sb、Sn、Zn	15~88

Ni	55	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn	50~75
P	50	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn	50~75
Ti	80	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn	50~75
Zr	80	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn	50~75

在形成矽中間合金 107 的步驟中，較佳者是：製作出具有矽(X 原子%)與中間合金元素(Y 原子%)及 1 個以上的複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、... 原子%)為滿足以下的式子之組成的矽中間合金。另外，[Si 最大含有量] 係為與中間合金元素相對應的前述表 2 中之 Si 最大含有量的值，而在具有複數個中間合金元素的情況下，其係將各中間合金元素的 Si 最大含有量，按照各中間合金元素的比例分配的值。又，具有複數個中間合金元素的情況下，Y 原子%為複數個中間合金元素的比例之和。

$$10 \leq X < [\text{Si 最大含有量}] \quad (1)$$

$$10 \leq a \div (a + Y) \times 100 \leq [\text{Si 最大含有量}] \quad (2)$$

$$\text{但, } a = X - 1.5 \times (Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots)$$

(多孔質矽複合物粒子之第 1 製造方法)

針對本發明相關的多孔質矽複合物粒子之製造方法，進行

說明。另外，在以下，利用在多孔質矽粒子之製造方法中所使用的裝置來說明，並於各中間合金中附記相同的符號；然而供製造多孔質矽複合物粒子用的中間合金，在含有複合物元素之點上，係與供製造多孔質矽粒子用的中間合金不同。

首先，使用矽、由表 2 上記載的 Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Ti、Zr 構成群組中所選出的 1 以上的中間合金元素、及與中間合金元素相對應的表 2 上記載的一個以上之複合物元素，以真空爐等將矽、中間合金元素、複合物元素摻混而成的混合物予以加熱並熔解。在此之際，乃形成矽和中間合金元素之合金、及矽和複合物元素之化合物。

然後，例如，使用如圖 3 所示這樣的單輥鑄造機 11 等，將熔融的矽合金 13 從坩堝 15 滴下來，一邊與旋轉的鋼製輥 17 相接觸，一邊使之凝固而製造成細帶狀矽中間合金 19 或線狀矽中間合金。矽中間合金在凝固時的冷卻速度係 10K/s 以上，較佳者是 100K/s 以上，更佳者是 200K/s 以上。該冷卻速度之高速化，係能夠將在凝固初期所生成之微細組織的矽化合物粒子予以微小化。將矽化合物粒子的大小予以微細化，係能夠將在次步驟的熱處理時間予以短縮化。細帶狀矽中間合金 19 或線狀矽中間合金的厚度係 0.1 μ m $\sim$ 2mm，較佳者是 0.1 $\sim$ 500 μ m，更佳者是 0.1 $\sim$ 50 μ m。或者，也可以將矽中間合金製成與線狀及細帶狀不相同的具有特定長度之箔片狀。

其次，將矽中間合金浸漬於和表 2 上記載的中間合金元素相對應的 Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn 中之至少 1 個以上所選擇的熔融金屬元素之金屬浴中，使 Si 離相分解而形成中間合金元素和熔融金屬元素的合金之第 2 相、或經中間合金元素置換過的前述熔融金屬元素所構成

的第 2 相。在浸漬步驟中，例如，使用如圖 4 所示這樣的熔融金屬浸漬裝置 21，將細帶狀矽中間合金 19 或線狀矽中間合金浸漬於熔融金屬元素的熔融金屬液 23 中。然後，經由以沉浸輥 25 或支承輥 27 加以捲取。熔融金屬液 23 係加熱到比熔融金屬元素的液相線溫度還高 10K 以上的高溫。於熔融金屬液 23 之浸漬，雖然是隨著熔融金屬溫度而定，然而較佳者是 5 秒以上 10000 秒以下。這是因為實施 10000 秒以上的浸漬時，就會生成粗大 Si 粒的緣故。將浸漬後的細帶狀矽中間合金 19 置於非氧化性雰囲気氣下，使之冷卻而得到矽微粒子 103、矽化合物粒子 105、第 2 相 109 之複合物。

然後，以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 種以上，將中間合金元素和熔融金屬元素的合金之第 2 相 109、或經中間合金元素置換過的前述熔融金屬元素所構成之第 2 相 109 予以溶解，只移除該第 2 相 109 並予以乾燥。用來做為酸者，只要是能將中間合金元素和熔融金屬元素溶解、但不溶解矽的酸即可，舉例來說，例如其可以是硝酸、鹽酸、硫酸等。或者，可藉由昇溫減壓而只蒸發除去該第 2 相，來移除該第 2 相 109。

另外，在除去第 2 相 109 之後，由於會得到多孔質矽複合物粒子 101 的粗大凝集體的緣故，因而乃以球研磨機等進行粉碎，藉以使得凝集體的平均粒徑成為 $0.1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

(多孔質矽複合物粒子 101 之第 1 製造方法以外的其他例)

至於多孔質矽複合物粒子 101 之第 1 製造方法以外的其他例子，其可以使用粉末狀、粒狀、塊狀的矽中間合金來代替線狀及細帶狀矽中間合金 19。

首先，使用矽、表 2 上記載的 Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Ti、Zr 構成群組中所選出的 1 以上之中間合金元

素、及與中間合金元素相對應的表 2 上記載之 1 種以上的複合物元素，以真空爐等加熱該矽、中間合金元素、複合物元素摻混而成的混合物，使之熔解。

然後，藉由進行以如圖5(a)、(b)所示這樣的微粒化法製造成約略呈球狀的粒子/粉狀的矽中間合金之方法、或藉由進行如圖6所示的錠塊製造法而得到塊狀的鑄塊，視需要而定可更進一步地以進行機械粉碎之方法製造出粉末狀、粒狀或塊狀的矽中間合金。

圖5(a)為顯示可藉由氣體微粒化法來製造粉末狀矽中間合金39的氣體微粒化裝置31。在坩堝33中，有經由誘導加熱等而熔解的矽和中間合金元素與複合物元素之矽合金13，將該矽合金13從噴嘴35滴下，同時吹送由供給惰性氣體或空氣等之噴出氣體36的氣體射出機37而來的氣體噴射流38，將矽合金13的熔融金屬予以粉碎，使之凝固成為液滴進而形成粉末狀矽中間合金39。

圖5(b)係顯示可藉由旋轉圓盤微粒化法來製造粉末狀矽中間合金51的旋轉圓盤微粒化裝置41。在坩堝43中，有已熔解的矽和中間合金元素和複合物元素之矽合金13，將該矽合金從噴嘴45滴下，使矽合金13的熔融金屬落在高速旋轉的旋轉圓盤49上，於切線方向施加剪斷力予以破碎，進而形成粉末狀矽中間合金51。

圖6係為說明藉由以錠塊製造法來形成塊狀矽中間合金57的步驟之圖。首先，將矽合金13的熔融金屬從坩堝53導入鑄型55中。然後，在鑄型55內冷卻矽合金13使凝固後，除去鑄型55而得到塊狀矽中間合金57。該塊狀矽中間合金57，係可以依原樣地使用，或者也可以視需要地進行粉碎製成粒狀矽中間合金

來使用。

粉末狀、粒狀或塊狀的矽中間合金之粒徑，較佳者是 $10\mu\text{m}$ ～ 50mm ，更佳者是 $0.1\sim 10\text{mm}$ ，更理想者是 $1\sim 5\text{mm}$ 。矽合金在凝固時的冷卻速度係 0.1K/s 以上。另外，由於當矽中間合金的厚度成為厚到 50mm 以上時熱處理時間就會變長，所以多孔質矽複合物粒子的粒徑就會增長而粗大化，因而不是理想的。在此情況下，可以對該矽中間合金實施機械式粉碎，藉以使得厚度成為 50mm 以下的方式來對應。

其次，將矽中間合金浸漬在與所使用的中間合金元素相對應的表2上記載之熔融金屬元素的熔融金屬液，以使形成矽的離相分解和中間合金元素與熔融金屬元素之合金的第2相。另外，該熔融金屬中的氧，期望是預先減低至 100ppm 以下，較佳者是預先減低至 10ppm 以下，更佳者是預先減低至 2ppm 以下。這是因為：熔融金屬中的溶氧會與矽反應而形成矽石，並以它為核，使得矽成長為刻面狀而粗大化的緣故。其對策，雖然可以藉由木炭、石墨等之固體還原材料或非氧化性氣體來還原，又，也可以預先添加與氧之親和力強的元素。在該浸漬步驟中，矽微粒子是首先被形成的。

浸漬步驟係使用如圖7(a)所示這樣的熔融金屬浸漬裝置61，將粒狀矽中間合金63置入浸漬用籠65中，使之浸漬於熔融金屬元素的熔融金屬液69中。在此之際，如圖7(a)所示這樣地，可以使擠押滾筒67上下作動而對於矽中間合金或熔融金屬提供機械式振動；或藉由超音波來提供振動；或者可以如圖7(b)所示的使用機械式攪拌機81之機械攪拌、使用氣體吹送泵83的氣體噴射器或使用電磁力來攪拌熔融金屬，而於短時間促進反應進行。然後，於非氧化性雰囲気下向上拉引，使之冷卻。熔

融金屬液69或79係加熱至比熔融金屬元素的液相線溫度還高10K以上的高溫。浸漬於熔融金屬液，雖然也是依熔融金屬溫度而定，然而較宜是5秒以上10000秒以下。這是因為當實施10000秒以上的浸漬時會生成粗大Si粒的緣故。另外，矽中間合金的前述所謂粉末狀、粒狀、塊狀的形狀，是指依照大小而將縱橫比小的形狀(縱橫比5以下)之矽中間合金只稱呼為粉末、粒、塊，但不是嚴密的定義。又，對於粒狀矽中間合金63、73、93而言，以前述粉末狀、粒狀、塊狀矽中間合金代表，將之記載為粒狀矽中間合金。

然後，與前述之製造方法同樣地，除去第2相而得到多孔質矽複合物粒子。

(多孔質矽複合物粒子之第2製造方法)

針對本發明相關的多孔質矽複合物粒子之第2製造方法進行說明。在第2製造方法中，如圖10(a)所示這樣地形成由矽和中間合金元素構成的矽中間合金111。然後，藉由浸漬於在熔融金屬元素中添加有複合物元素的熔融金屬液中，如圖10(b)所示這樣地形成矽微粒子103和矽化合物粒子105及第2相109。然後，如圖10(c)所示這樣地除去第2相109而得到多孔質矽複合物粒子101。

以下，具體地說明第2製造方法。

首先，將矽的粉末、及在表2上記載的Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Ti、Zr構成群組中所選出的1以上的中間合金元素之粉末一起熔解成滿足式(3)的矽(X原子%)、中間合金元素(Y原子%)。

$$X \div (X + Y) \times 100 \leq [\text{Si 最大含有量}] \quad (3)$$

然後，和第1製造方法同樣地，使用如圖3所示這樣的單

輥鑄造機 11 等來製造矽和中間合金元素之合金的細帶狀矽中間合金 19 或線狀矽中間合金；或者藉由以如圖 5(a)、(b)所示這樣的微粒化法來製造粉末狀矽中間合金。又，也可以如圖 6 所示這樣地鑄造矽中間合金之錠塊，將它予以機械粉碎而製成粒狀。

其次，將矽中間合金浸漬於：由與在表 2 上記載之中間合金元素相對應的 Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn 之至少 1 個以上的熔融金屬元素中，添加與在表 2 上記載的中間合金元素相對應的一個以上之複合物元素，各分別添加 10 原子%以下且總計為 20 原子%以下的量所製作而成的合金浴，以使形成由 Si 的離相分解、及 Si 和複合物元素之化合物之形成、以及中間合金元素和熔融金屬元素之合金的第 2 相及/或經與中間合金元素置換過的前述熔融金屬元素所構成的第 2 相。浸漬步驟係使用如圖 4 所示這樣的熔融金屬浸漬裝置 21，將細帶狀矽中間合金 19 或線狀矽中間合金浸漬於熔融金屬元素的熔融金屬液 23 中；或者使用如圖 7 所示這樣的熔融金屬浸漬裝置或熔融金屬處理裝置，將粒狀矽中間合金浸漬於熔融金屬元素的熔融金屬液中。熔融金屬液 23 係加熱至比熔融金屬元素的液相線溫度還高 10K 以上的高溫。於熔融金屬液 23 之浸漬，雖然也是依熔融金屬溫度而定，然而較佳者是 5 秒以上 10000 秒以下。這是因為當實施浸漬達 10000 秒以上時，就會生成粗大 Si 粒的緣故。於非氧化性雰囲気下將它冷卻而得到矽微粒子 103、矽化合物粒子 105、第 2 相 109 之複合物。

另外，也可以將該矽中間合金浸漬在與中間合金元素相對應的表 2 上記載之熔融金屬元素的浴中之後，再浸漬於由在與

中間合金元素相對應的表 2 上記載之熔融金屬元素內，添加與中間合金元素相對應的表 2 上記載之複合物元素構成群組中所選出的一個以上之複合物元素，各分別添加 10 原子%以下且總計 20 原子%以下的量所製作而成的合金浴中。

然後，和前述之第 1 製造方法同樣地只除去第 2 相 109 而得到多孔質矽複合物粒子 101。

(多孔質矽複合物粒子之效果)

依照本發明，可以得到具有從來所沒有的 3 次元網目狀構造之多孔質矽複合物粒子。

依照本發明，可以得到粒子全體具有皆幾乎均一的細孔構造之多孔質矽複合物粒子。這是因為：熔融金屬內由矽中間合金而來的矽微粒子之析出是在高溫的熔融金屬中進行所致，使得熔融金屬金屬會滲透到粒子內部的緣故。

本發明相關的多孔質矽複合物粒子，若是製成鋰離子電池的負極活性物質來使用的話，可以得到高容量且長壽命的負極。尤其，複合物元素，由於它是比矽還難以吸納鋰的元素，因而吸納鋰離子時複合物元素就難以膨脹，所以能夠抑制矽之膨脹，進而可以得到比較長壽命的負極。又，矽和複合物元素之化合物的矽化合物粒子，由於它的導電性比矽還高的緣故，因而本發明相關的多孔質矽複合物粒子，就可以相對應地比一般的矽粒子還快速地充放電。

【實施方式】

(實施例)

以下，使用實施例及比較例來具體地說明本發明。實施例 1-1～1-16 為與矽多孔質粒子有關的實施例，而實施例 2-1～2-16

為與含有複合物元素的多孔質矽複合物粒子有關的實施例。

[實施例1]

(實施例1-1)

以Si : Co=55 : 45(原子%)之比例，摻混矽(塊狀、純度：95.0%以上)和鈷，於真空爐中，以1480℃將它熔解。然後，使用單輥鑄造機，以冷卻速度：800K/s急速冷卻而製作成板厚200μm的矽合金製細帶。將它浸漬於940℃之錫熔融金屬中歷1分鐘之後，直接以氬氣體急速冷卻。藉由該處理而得到由Si、與Co-Sn或Sn構成的第2相之2相複合物。將此2相複合物浸漬於硝酸20%水溶液中歷5分鐘而得到多孔質矽粒子。

(實施例1-2~1-11)

各實施例、比較例的製造條件係彙整於表3中。實施例1-2~1-11係以表3所示的中間合金元素、各元素之摻混比率等製造條件，其他則以和實施例1-1之方法同樣的作法而製得多孔質矽複合物。

(實施例1-12)

以Si : Mg=12 : 88(原子%)的比例摻混矽(塊狀、純度：95.0%以上)和鎂，在經氬氣體置換過的狀態下之真空爐內，於1090℃將它熔解。然後，注入鑄型使之凝固後，施以機械粉碎而製作成5mm見方大小之矽合金製錠塊。將它浸漬於470℃之鉛熔融金屬液中歷30分鐘後，直接地以氬氣體使之急速冷卻。藉由此處理而得到由Si、與Mg-Pb或Pb構成的第2相之2相複合物。將該2相複合物浸漬於硝酸20%水溶液中歷180分鐘而得到多孔質矽粒子。

(實施例1-13~1-16)

實施例1-13~1-16係以表3上所示的中間合金元素、各元素

之摻混比率等製造條件，其他則以和實施例1-12的方法同樣的作法而得到多孔質矽複合物。

(比較例1-1)

以Si:Mg=55:45(原子%)的比例摻混矽粉末和鎂粉末，在氬雰圍氣中以1087°C將它予以熔解。然後，使用雙輥鑄造機，以冷卻速度：200K/s下製作成板厚1mm的矽合金製帶。將它浸漬於500°C的鈹熔融金屬液中歷30分鐘後，直接以氬氣體急速冷卻。將該複合物浸漬於硝酸20%水溶液中歷180分鐘。

(比較例1-2)

使用20質量%的氟化氫水與25質量%的硝酸混合而成的混酸，對於平均粒徑5 μ m的矽粒子(SIE23PB、高純度化學研究所製)進行蝕刻處理，過濾後得到多孔質矽粒子。

(比較例1-3)

使用平均粒徑5 μ m的矽粒子(SIE23PB、高純度化學研究所製)。

[表3]

		矽中間合金製造步驟							熔融金屬浸漬步驟	
		中間合金元素	Si摻混比率[原子%]	熔解氛圍氣	熔解溫度(°C)	冷卻速度(K/s)	形狀	細帶厚度或塊之大小	熔融金屬元素	熔融金屬溫度(°C)
實施例	1-1	Co	55	真空	1480	800	細帶	200 μ m	錫	940
	1-2	Cr	47	真空	1610	800	細帶	500 μ m	銻	1120
	1-3	Cu	25	真空	900	200	細帶	30 μ m	鋅	500
	1-4	Fe	54	真空	1415	800	細帶	100 μ m	銻	1120
	1-5	Mg	30	氬氣	1087	200	細帶	100 μ m	鈹	500
	1-6	Mn	52	真空	1290	300	細帶	60 μ m	銻	920
	1-7	Mo	55	真空	1920	800	細帶	150 μ m	鎢	1350
	1-8	Ni	50	真空	1005	800	細帶	300 μ m	錫	820
	1-9	P	40	氬氣	1450	300	細帶	40 μ m	鎢	750
	1-10	Ti	61	真空	1750	400	細帶	120 μ m	錫	1360
	1-11	Zr	57	真空	2280	500	細帶	600 μ m	鈹	1310
	1-12	Mg	12	氬氣	1090	2	細帶	5mm見方	鉛	470
	1-13	Mg	25	氬氣	1088	10	塊	5mm見方	鉛	420
	1-14	Mg	28	氬氣	1060	1	塊	5mm見方	鈹	520
	1-15	Mg	32	氬氣	1067	32	塊	5mm見方	鈹	550
	1-16	Mg	33	氬氣	1083	49	塊	5mm見方	鈹	580
比較例	1-1	Mg	55	氬氣	1087	200	帶	1mm	鈹	500
	1-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

〔評價〕

(粒子形狀之觀察)

使用掃描穿透式電子顯微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)來觀察多孔質矽粒子的粒子形狀。在圖11中者為顯示實施例1-12相關的粒子之SEM照片，在圖12中者為顯示比較例1-1相關的粒子的SEM照片。在圖11中觀察到：粒徑20nm~100nm的矽微粒子相互地接合成多數個聚集而形成多孔質矽粒子。另一方面，在圖12中觀察到厚度5 μ m左右的壁狀構造。

矽微粒子的平均粒徑係藉由電子顯微鏡(SEM)的影像資訊來測定的。又，將多孔質矽粒子區分成：半徑方向上的50%以上之表面附近區域、與半徑方向上的50%以內之粒子內部區域，並計算其各個的平均粒徑 D_s 和 D_i 之比。 D_s/D_i 的值，在實施例中的任一個皆在0.5~1.5之間，然而在藉由蝕刻法所得到的比較例1-2中，表面附近區域的微粒子之平均粒徑係比粒子內部區域還小，因而 D_s/D_i 的值變小。

矽微粒子及多孔質矽粒子的Si濃度係藉由電子線微分析儀(EPMA)及分散型X線分析(EDX)來測定的。任何一者皆含有80原子%以上的矽。

多孔質矽粒子的平均空隙率係藉由以水銀壓入法(JIS R 1655)、使用15mL容器(cell)來測定的。

又，將多孔質矽粒子區分成：半徑方向上的50%以上之表面附近區域、及半徑方向上的50%以內之粒子內部區域，藉由以SEM的影像資訊來測定其各個的平均空隙率之 X_s 和 X_i ，並計算 X_s 和 X_i 之比。在實施例中， X_s/X_i 之值係在0.5~1.5之間，然而在藉由蝕刻法所得到的比較例1-2中，由於表面附近區域的細孔構造係比粒子內部區域發達，所以 X_s/X_i 就變大。

又，圖13係對於實施例1-12中構成多孔質矽粒子的矽微粒子進行測定所得到的X線繞射格子像。由於觀察從矽的結晶而來的繞射結果得到點之繞射，所以可知道矽微粒子為由單結晶矽所構成。

(將粒子用於負極時之循環特性的評價)

(i) 負極漿料之調製

依實施例及比較例相關的粒子：65質量份、乙炔碳黑(電氣化學工業株式會社製)：20質量份的比率，將該等投入混合機中

。更進一步地，依當做結合劑之苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)5質量%之乳化液(日本傑恩(股)製、BM400B)：換算成固形分計為5質量份、及當做調整漿料黏度的增黏劑之羧甲基纖維素鈉(戴西爾化學工業(股)製)1質量%之溶液：換算成固形分計10質量份之比例，加以混合而製作成漿料。

(ii)負極之製作

使用自動塗敷裝置，將調製的漿料塗布於厚度10 μ m的集電體用電解銅箔(古河電氣工業(股)製、NC-WS)上，使形成10 μ m的厚度並於70 $^{\circ}$ C乾燥之後，經由施壓調厚步驟而製造鋰離子電池用負極。

(iii)特性評價

將鋰離子電池用負極切拉成 ϕ 20mm，於對極和參照極上使用金屬Li，注入由含有 1mol/L的LiPF₆之碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的混合溶液所形成的電解液，以構成電氣化學試驗容器。另外，電氣化學試驗容器之組裝係在露點-60 $^{\circ}$ C以下的套手工作箱內進行。充放電特性之評價係藉由測定初次放電容量及循環50次充電/放電後的放電容量，藉以算出放電容量之維持率來進行的。放電容量係以對於鋰之吸納/放出上有效的活性物質Si之總重量為基準而算出的。首先，在25 $^{\circ}$ C環境下，電流值為0.1C的定電流條件下進行充電，當電壓值降低到0.02V(將參照極Li/Li⁺的氧化還原電位設為0V基準，以下相同)的時點就停止充電。其次，以電流值0.1C的條件進行放電，直到使相對於參照極的電壓變成1.5V為止，測定0.1C初期放電容量。另外，所謂0.1C係指能以10小時間充電充滿電之電流值。其次，以在0.1C下之充放電速度，反復上述充放電循環50次。求出相對於初期放電容量的經反復充放電循環50次時之放電容量的比例，以百

分率計，以它為循環50次後之放電容量維持率。

評價結果係彙整於表4。另外，在實施例1-13至1-16中，因為是大的矽粒子，因而使用經以乳鉢予以粉碎成小的粒子來進行特性評價。例如，在實施例1-13的多孔質矽粒子之粒徑： $130 \Rightarrow 33$ 係指將平均粒徑為 $130\mu\text{m}$ 的多孔質矽粒子予以粉碎而得到平均粒徑 $33\mu\text{m}$ 的多孔質矽粒子的意思。

[表4]

		中間合金元素	矽微粒子			矽粒子				電池特性		
			Si濃度 [原子%]	平均微粒徑 [nm]	微粒子之平均粒徑比 Ds/Di	Si濃度 [原子%]	平均微粒徑 [μm]	平均空隙率 [%]	空隙率比 Xs/Xi	初期放電容量 [mAhg ⁻¹]	循環50次後放電容量 [mAhg ⁻¹]	循環50次後放電容量維持率 [%]
實 施 例	1-1	Co	97	180	0.83	97	9	38	0.94	2260	1855	82
	1-2	Cr	82	170	0.99	82	11	49	0.98	2850	2060	72
	1-3	Cu	88	130	0.92	88	13	55	0.90	1885	1560	83
	1-4	Fe	98	160	1.08	98	21	40	1.00	2510	2155	86
	1-5	Mg	81	32	1.32	81	19	56	1.03	2305	2195	82
	1-6	Mn	99	190	1.35	99	55	33	1.40	2305	1640	81
	1-7	Mo	97	140	0.95	97	63	52	1.16	1950	1625	83
	1-8	Ni	88	180	0.91	88	44	22	1.09	2170	1530	71
	1-9	P	85	210	1.12	85	90	60	0.97	2490	1870	75
	1-10	Ti	81	220	0.99	81	71	40	0.78	2285	1650	72
	1-11	Zr	99	160	0.57	99	29	53	0.93	2040	1465	72
	1-12	Mg	93	80	1.40	93	19	71	1.01	2310	1995	79
	1-13	Mg	95	43	0.99	95	$130 \Rightarrow 33$	47	0.99	2260	2085	80
	1-14	Mg	99	160	0.62	99	$320 \Rightarrow 21$	45	1.19	2120	1950	77
	1-15	Mg	99	32	1.00	99	$103 \Rightarrow 19$	41	0.87	2390	2055	81
	1-16	Mg	94	25	1.00	94	$98 \Rightarrow 13$	35	0.78	2450	2180	83
比 較 例	1-1	Mg	95	860	1.05	95	35	38	1.08	1435	740	52
	1-2	-	99	5	0.13	99	4	23	4.5	1215	550	45
	1-3	-	99	$5\mu\text{m}$	1.0	99	5	-	1.0	880	230	26

如表所示，與比較例1-1~1-3相比之下，各實施例之50循環後容量維持率均是較高的、且因反復充放電引起的放電容量之減低比例皆是比較小的緣故，所以可預測電池之壽命是長的。

在各實施例中，由於負極活性物質為具有三次元網目構造的多孔質矽粒子，所以即使充放電時的因Li和Si之合金化/脫合金化而產生的膨脹/收縮之體積變化，也不會發生矽粒子的破裂或微粉化，而且放電容量維持率也是高的。

更詳細地進行比較時，在比較例1-1中，於製作中間合金時會有晶析出純Si之初晶，更且在凝固末期則生成共晶組織(Si與 Mg_2Si)。該初晶Si係 $10\mu m$ 左右之粗大物。這是：即使浸漬於鉍熔融金屬液中也不微細化，相對地反而是粗大化，即便經過蝕刻步驟也會以原來的形態殘存下來。因此，在Li反復侵入/放出之際，就無法追蹤：以粗大Si為首的Si單體之充放電=因Li和Si之合金化/脫合金化而引起的膨脹/收縮之體積變化，因而可推測引起破裂或崩壞、集電偏壓或電極功能喪失的比例變多、電池之壽命會變短。

在比較例1-2中，因為藉由以氟酸或硝酸進行蝕刻而形成細孔構造，所以在粒子中心部位上就會產生不形成細孔的處所。因而可推測：無法追蹤該芯的部分因充放電所引起的體積變化、循環特性差。

在比較例1-3中，由於是不具有細孔構造之單純的矽粒子，因而可推測：無法追蹤因充放電而引起的體積變化、循環特性差。

以下，針對含有複合物元素之多孔質矽複合物粒子相關的實施例2，進行說明。

〔實施例 2〕

(實施例 2-1)

依 Si : Fe : Mg=25 : 5 : 70(原子%)之比例摻混矽粉末(塊狀、純度 95.0%以上)和鐵粉末(粒狀：2mm、純度：99.999%以上)與鎂粉末(粉末、純度：98.0%以上)，於氬雰圍氣中、1120℃下將它熔解。然後，使用單輥鑄造機、以冷卻速度：800K/s 予以急速冷卻而製作成板厚 40 μ m 的矽合金製細帶。將它浸漬於 500℃之鉍熔融金屬液中歷 1 分鐘後，直接以氬氣體急速冷卻。經由該處理而得到由矽微粒子、與 Si-Fe 合金構成的矽化合物粒子、及由 Mg-Bi 合金或 Bi 構成的第 2 相之複合物。將該複合物浸漬於硝酸 20%水溶液中歷 5 分鐘而得到多孔質矽複合物粒子。

(實施例 2-2~2-8、2-10、2-11)

將各實施例、比較例之製造條件彙整於表 5。實施例 2-2~2-8、2-10、2-11 係以表 5 所示的中間合金元素、複合物元素、各元素之摻混比率等製造條件、其他則以和實施例 2-1 之方法同樣地進行而得到多孔質矽複合物。另外，在實施例 2-4 中，由於不能形成連續的細帶狀矽合金而切割成 1~2cm，所以形成箔片狀矽合金。實施例 2-5 中所謂的線狀矽中間合金之 $\phi 100\mu$ m 係指線狀中間合金的直徑為 100 μ m 的意思。實施例 2-8 也是同樣的。

(實施例 2-9)

以 Si : V : P=40 : 1 : 59(原子%)之比例摻混矽粉末和鋇粉末及磷粉末，於氬雰圍氣中以 1439℃將它熔解。然後，使用氣體微粒化裝置以冷卻速度：800K/s 進行急速冷卻而製作成平均粒徑 40 μ m 的粒狀矽合金。將它浸漬於 750℃的鎘熔融金屬液

中歷 1 分鐘後，直接以氫氣體進行急速冷卻。經由該處理而得到由矽微粒子、和由 Si 與 V 之合金構成的矽化合物粒子、及 P-Cd 合金或 Cd 構成的第 2 相之複合物。將該複合物浸漬於硝酸 20% 水溶液中歷 5 分鐘而得到多孔質矽複合物粒子。又，所謂粒狀中間合金的 $\phi 40\mu\text{m}$ 係指粒狀中間合金的平均粒徑為 $40\mu\text{m}$ 的意思。

(實施例 2-12)

以 Si : Mg = 31 : 69 (原子%) 之比例摻混矽和鎂，於氫雰圍氣中將它熔解。然後，於鑄型內進行冷卻而製作成 5mm 見方大小的矽合金製錠塊。將它浸漬於 1 原子% 之含有砷的鉍熔融金屬液中歷 1 分鐘後，直接以氫氣體進行急速冷卻。經由該處理而得到由矽微粒子、及 Si-As 合金構成的矽化合物粒子、及由 Mg-Bi 合金或 Bi 構成的第 2 相之複合物。將該複合物浸漬於硝酸 20% 水溶液中歷 50 分鐘而得到多孔質矽複合物粒子。

(實施例 2-13 ~ 2-16)

實施例 2-13 ~ 2-16 係以表 5 所示的中間合金元素、各元素的摻混比率等之製造條件，其他則以和實施例 2-12 之方法同樣地進行而得到多孔質矽複合物粒子。另外、實施例 2-13，2-15，2-16 係使用水冷式模塊(block)來提高冷卻速度。

[表 5]

		摻混				中間合金製作					熔融金屬浸漬浴				
		中間合金元素	Si摻混比率[原子%]	複合體元素		熔解鑄造條件					熔融金屬元素		添加元素		熔融金屬溫度[℃]
				元素名	摻混比[原子%]	熔解雰囲気	熔解溫度[℃]	冷卻速度[K/s]	形狀	細帶厚度、線之直徑、粒之粒徑或塊之大小	元素名	濃度[原子%]	元素名	濃度[原子%]	
實 															

(比較例 2-1)

以 Si : Fe : Mg=55 : 1 : 44(原子%)之比例摻混矽粉末和鐵粉末及鎂粉末，於真空爐中以 1195°C 將它熔解。然後，使用銅模塊鑄造，以冷卻速度：1K/s 製作成 5mm 見方的矽合金製模塊。將它浸漬於 500°C 的鈹熔融金屬液中歷 10 分後，直接以氬氣體進行急速冷卻。將該 2 相複合物浸漬於硝酸 20% 水溶液中

歷 50 分鐘。本比較例係不滿足式(2)之 $a \div (a+Y) \times 100 \leq [\text{Si 最大含有量}]$ 。

(比較例 2-2)

以 Si : Fe : Mg=25 : 11 : 64(原子%)之比例摻混矽粉末和鐵粉末及鎂粉末，於真空爐中以 1105°C 將它熔解。然後，使用銅模塊鑄造，以冷卻速度：1K/s 而製作成 5mm 見方的矽合金製模塊。將它浸漬於 500°C 的鈹熔融金屬液中歷 10 分鐘後，直接以氬氣體進行急速冷卻。將該 2 相複合物浸漬於硝酸 20% 水溶液中歷 50 分鐘。本比較例係不滿足式(2)之 $10 \leq a \div (a+Y) \times 100$ 。

(比較例 2-3)

以 Si : Mg=24 : 76(原子%)之比例摻混矽粉末和鎂粉末，於真空爐中以 1095°C 將它熔解。然後，使用水冷銅模塊鑄造，以冷卻速度：41K/s 而製作成 5mm 見方的矽合金製模塊。將它浸漬於 500°C 的鈹 85 原子%和鎳 15 原子%之合金浴中歷 10 分鐘後，直接以氬氣體進行急速冷卻。將該 2 相複合物浸漬於硝酸 20% 水溶液中歷 50 分鐘。本比較例在合金浴中之單獨的複合物元素之濃度係超過 10 原子%。

(比較例 2-4)

以 Si : Fe=90 : 10(原子%)之比例摻混矽粉末和鐵粉末，於真空爐中以 1390°C 將它熔解。然後，使用單輥鑄造機，以冷卻速度：110K/s 進行急速冷卻而製作成矽合金製箔片。將它浸漬於氟硝酸中歷 10 分鐘後進行水洗。

(比較例 2-5)

以 Si : Fe=66 : 34(原子%)之比例摻混矽粉末和鐵粉末，於真空爐中以 1250°C 將它熔解。然後，以氣體微粒化裝置進行急

速冷卻凝固而製作成 FeSi_2 金屬間化合物。將它置於篩上，回收該粒徑分布 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的粒子。將該粒子與平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 的矽粒子(SIE 23PB、高純度化學研究所製)以 2:1 混合，使用苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)當做結合劑進行造粒而得。

〔評價〕

使用掃描穿透式電子顯微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)來觀察多孔質矽複合物粒子之粒子形狀。圖14顯示實施例2-1相關的粒子表面之SEM照片，圖15顯示實施例2-1相關的粒子內部斷面之SEM照片，圖16顯示實施例2-1相關的粒子表面之SEM照片。在圖14、圖15中觀察到：粒徑 $20\text{nm}\sim 50\text{nm}$ 的矽微粒子相互地接合成多數個聚集而形成多孔質矽複合物粒子。又，在圖14和圖15中觀察到：於空隙率、矽微粒子的粒徑方面並沒有大的差異。在圖16中觀察到：大的矽化物(silicide)之粒子與小的矽粒子接合在一起的樣子。

圖17係構成矽複合物粒子的矽微粒子之X線繞射格子像。因觀察到由矽的結晶而來之點(spot)，從而可知道：矽微粒子為單結晶之事。

圖18係構成矽複合物粒子的矽微粒子之TEM照片，左上方為在TEM觀察區域之視野制限電子線繞射像。由它可知道：在TEM照片中，一個矽微粒子內並無粒界而為單結晶。又，在視野制限電子線繞射像中可觀察到由矽的結晶而來之點，從而可知道：矽微粒子仍然是單結晶之事。

矽微粒子和矽化合物粒子的平均粒徑係藉由以電子顯微鏡(SEM)之影像資訊測定而得的。將多孔質矽複合物粒子區分成：半徑方向上50%以上的表面附近區域、及半徑方向上50%以內的粒子內部區域，從各張SEM照片求出個別的平均粒徑Ds

和 D_i ，並計算彼等之比。就 D_s/D_i 之值而論，實施例中之任一者皆是在0.5~1.5之間，然而在藉由以蝕刻法所得到的比較例2-4中，表面附近區域的微粒子之平均粒徑為比粒子內部區域還小，因而 D_s/D_i 之值變小。多孔質矽複合物粒子之平均粒徑係使用併用如前述的SEM觀察和DLS之方法而得。

矽微粒子的Si濃度、與多孔質矽複合物粒子的Si及複合物元素的濃度等係藉由以ICP發光分光分析計來測定的。在任何的實施例中，矽微粒子皆含有80原子%以上之矽。

多孔質矽複合物粒子的平均空隙率係藉由以水銀壓入法(JIS R 1655)並使用15mL容器來測定的。

又，將多孔質矽複合物粒子區分成：半徑方向上50%以上的表面附近區域、及半徑方向上50%以內的粒子內部區域，並以表面掃描式電子顯微鏡觀察各個區域內的任意處所，而求出個別的平均空隙率之 X_s 和 X_i ，進而計算 X_s 和 X_i 之比。實施例中之 X_s/X_i 的值係在0.5~1.5之間，然而在藉由以蝕刻法而得到的比較例2-4中，由於表面附近區域的細孔構造係比粒子內部區域更發達，所以 X_s/X_i 就變大了。

(將粒子使用於負極時之循環特性的評價)

(i) 負極漿料之調製

以微粒子化粉碎處理將矽粒子粉碎成粗的粒子，以它進行造粒並成形為1~20 μm 之多孔體。依實施例及比較例相關的粒子65質量份、乙炔碳黑(電氣化學工業(股)製)20質量份之比率，投入混合機中。更進一步地，依當做結合劑之苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)5質量%的乳化液(日本傑恩(股)製、BM400B)：以換算成固形分計5質量份、當做調整漿料黏度之增黏劑的羧甲基纖維素鈉(戴西爾化學工業(股)製)1質量%溶液：以換算成固

形分計為 10 質量份之比例予以混合而製作成漿料。

(ii)負極之製作

使用自動塗敷裝置，將所調製的漿料塗布於厚度 $10\mu\text{m}$ 的集電體用電解銅箔(古河電氣工業(股)製、NC-WS)上，使形成 $10\mu\text{m}$ 之厚度，於 70°C 下乾燥之後，經由以施壓調厚步驟而製造出鋰離子電池用負極。

(iii)特性評價

將鋰離子電池用負極切拉成 $\phi 20\text{mm}$ ，於對極和參照極上使用金屬Li，注入由含有 1mol/L 的 LiPF_6 之碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的混合溶液形成之電解液，進而構成電氣化學試驗容器。另外，電氣化學試驗容器之組裝係在露點 -60°C 以下的套手工作箱內進行。充放電特性之評價係藉由測定初次的放電容量、及循環50次之充電/放電後的放電容量、並算出放電容量的維持率來進行的。放電容量係以矽化物、及鋰之吸納/放出上有效的活性物質Si的總重量當做基準而算出的。首先，在 25°C 環境下，以電流值為 0.1C 之定電流條件下進行充電，直到電壓值降低至 0.02V (以參照極 Li/Li^+ 之氧化還原電位當做 0V 基準，以下相同)之時點而停止充電。其次，以電流值 0.1C 之條件，進行放電直到相對於參照極的電壓變成 1.5V 為止，藉以測定 0.1C 初期放電容量。另外，所謂 0.1C 係指能夠於10時間充滿電的電流值。其次，以 0.1C 下之充放電速度，反復上述充放電循環50次。求出：相對於初期放電容量之經反復充放電循環50次時之放電容量的比例，以百分率計，以它當做循環50次後之放電容量維持率。

將評價結果彙整於表 6。另外，實施例 2-13~2-16、比較例 2-3，因為矽粒子是大的緣故，因而使用經於乳鉢加以粉碎成小

的粒子來進行特性評價。例如，實施例 2-13 之多孔質矽複合物粒子的平均粒徑之 $130 \Rightarrow 33$ 係指：將平均粒徑 $130\mu\text{m}$ 的多孔質矽複合物粒子予以粉碎而得到的平均粒徑 $33\mu\text{m}$ 之多孔質矽複合物粒子的意思。

[表 6]

		中間合金元素	矽微粒子			矽化合物粒子		多孔質矽複合物粒子				電池特性		
			Si 濃度[原子 %]	平均粒徑[nm]	微粒子之平均粒徑比 Ds/Di	構造	平均粒徑[nm]	Si 與複合物元素之比例[原子 %]	平均微粒徑[μm]	平均空隙率[%]	空隙率比 Xs/Xi	初期放電容量[mAh g ⁻¹]	循環 50 次後放電容量[mAh g ⁻¹]	循環 50 次後放電容量維持率[%]
實 施 例	2-1	Mg	81	32	1.32	Si _x Fe _v	1.3	94	19	56	1.03	2305	2195	95
	2-2	Co	97	180	0.83	Si _x Ba _v	1.8	99	9	38	0.94	2260	1855	82
	2-3	Cr	82	170	0.99	Si _x Fe _v	1.8	95	11	49	0.98	2850	2060	72
	2-4	Cu	88	130	0.92	Si _x Mn _v	3.0	96	13	55	0.90	1885	1560	83
	2-5	Fe	98	160	1.08	Si _x Mg _v	1.5	99	21	40	1.00	2510	2155	86
	2-6	Mn	99	190	1.35	Si _x Nd _v	2.1	99	55	33	1.40	2035	1640	81
	2-7	Mo	97	140	0.95	Si _x Te _v	1.3	99	63	52	1.16	1950	1625	83
	2-8	Ni	88	180	0.91	Si _x Te _v	1.2	96	44	22	1.09	2170	1530	71
	2-9	P	85	210	1.12	Si _x V _v	2.4	94	90	60	0.97	2490	1870	75
	2-10	Ti	81	220	0.99	Si _x Yb _v	1.9	93	71	40	0.78	2285	1650	72
	2-11	Zr	99	160	0.57	Si _x As _v	1.8	99	29	53	0.93	2040	1465	72
	2-12	Mg	93	80	1.40	Si _x As _v	0.1	98	19	71	1.01	2310	1995	86
	2-13	Mg	95	43	0.99	Si _x Ni _y	4.0	99	$130 \Rightarrow 33$	47	0.99	2260	1990	88
	2-14	Mg	99	160	0.62	Si _x Ca _y	5.5	99	$320 \Rightarrow 21$	45	1.19	2120	1850	88
	2-15	Mg	99	32	1.00	Si _x Ti _y	7.3	99	$103 \Rightarrow 19$	41	0.87	2390	2055	86
	2-16	Mg	94	25	1.00	Si _x Ni _y	9.1	98	$98 \Rightarrow 13$	35	0.78	2450	2180	89
比 較 例	2-1	Mg	95	860	1.05	Si _x Fe _v	20.1	99	35	38	1.08	1880	640	34
	2-2	Mg	99	5	0.13	Si _x Fe _v	23.0	99	32	67	4.5	915	450	49
	2-3	Mg	94	25	1.00	Si _x Ni _y	21.0	98	$98 \Rightarrow 41$	35	0.78	1050	320	31
	2-4	-	99	15	0.11	Si _x Fe _v	3.5	99	35	43	23.10	2310	470	20
	2-5	-	99	5 μm	1.0	Si _x Fe _v	5.0	33	15	-	1.2	1910	360	19

如表所示，與各比較例相較之下，各實施例之循環 50 次後的容量維持率皆比較高，且反復充放電所引起的放電容量之減低比例是比較小的，所以可想像電池的壽命比較長。

在各實施例中，由於負極活性物質為具有三次元網目構造之多孔質矽複合物粒子，所以即使因充放電時之 Li 和 Si 之合金化/脫合金化而產生膨脹/收縮之體積變化，也不會發生矽複合物粒子之破裂及微粉化，因而放電容量維持率高。

更進一步地詳細比較時，在比較例 2-1 中，於製作中間合金時會晶析出初晶之純 Si，更進一步地在凝固末期則生成共晶組織(Si 和 Mg_2Si)。該初晶 Si 為 $10\mu m$ 左右之粗大物。它即使是浸漬於鈹熔融金屬液中亦不會微細化，經由蝕刻步驟而依照原樣的形態殘存下來。所以，可推測：在反復 Li 之滲入/放出之際，無法追蹤：以粗大 Si 為首的 Si 單體之充放電=Li 和 Si 之合金化/脫合金化所引起的膨脹/收縮之體積變化，因而引起破裂或崩壞、以致喪失集電偏壓、電極機能的比率變多、電池的壽命變短。

在比較例 2-2 中，由於複合物元素之鐵量係比矽還多、且幾乎所有的矽皆形成矽化物，因而放電容量小。

在比較例 2-3 中，由於在所浸漬的熔融金屬液中添加之複合物元素之 Ni 量是多的、幾乎所有的矽皆形成矽化物的緣故，因而放電容量小。

在比較例 2-4 中，由於是藉由以氟酸或硝酸進行蝕刻而形成細孔構造，所以在粒子中心部位上乃形成不形成細孔的處所。可推想：該芯之部分無法追蹤因充放電所引起的體積變化、循環特性差。

在比較例 2-5 中，由於它是不具有細孔構造之單純的粒子，

因而可推想：無法追蹤因充放電所引起的體積變化、循環特性差。

以上，雖然一邊參照圖式一邊說明本發明所適用的實施形態，然而本發明不是限定於該相關例子而已。只要是熟習該項技術者，很顯然地可以想到：在本申請案所揭示的技術思想之範疇內的各種變更例或修正例，並能了解：即便是該等當然也仍屬於本發明的技術範圍內。

[產業上之利用可能性]

本發明中之此等多孔質矽複合物粒子，不只是可使用於鋰離子電池的負極，而且能夠當做鋰離子電容之負極、太陽能電池、發光材料、濾光片(filter)用素材來使用。

【圖式簡單說明】

圖1(a)為顯示本發明相關的多孔質矽粒子1之圖；(b)為顯示多孔質矽粒子1之表面附近區域S及粒子內部區域I之圖。

圖2(a)至(c)為顯示多孔質矽粒子1之製造方法的概略示意圖。

圖3為說明本發明相關的細帶狀矽中間合金的製造步驟之圖。

圖4為說明本發明相關的細帶狀矽中間合金之向熔融金屬元素之浸漬步驟的圖。

圖5(a)為顯示本發明相關的氣體微粒化裝置31之圖、(b)為顯示本發明相關的旋轉圓盤微粒化裝置41之圖。

圖6(a)至(c)為說明塊狀矽中間合金之製造步驟之圖。

圖7(a)、(b)為顯示本發明相關的熔融金屬浸漬裝置之圖。

圖8(a)為顯示本發明相關的多孔質矽複合物粒子101之圖

、(b)為顯示多孔質矽複合物粒子101之表面附近區域S和粒子內部區域I之圖。

圖9(a)至(c)為顯示多孔質矽複合物粒子101的第1製造方法之概略示意圖。

圖10(a)至(c)為顯示多孔質矽複合物粒子101的第2製造方法之概略示意圖。

圖11為實施例1-12相關的多孔質矽粒子之表面的SEM照片。

圖12為比較例1-1相關的多孔質矽粒子之SEM照片。

圖13為實施例1-12相關的多孔質矽粒子之X線繞射格子像。

圖14為實施例2-1相關的多孔質矽複合物粒子之表面的SEM照片。

圖15為實施例2-1相關的多孔質矽複合物粒子內部之斷面的SEM照片。

圖16為實施例2-1相關的多孔質矽複合物粒子之表面的SEM照片。

圖17為實施例2-1相關的多孔質矽複合物粒子之矽微粒子的X線繞射格子像。

圖18為實施例2-1相關的多孔質矽複合物粒子之矽微粒子的TEM照片、視野制限電子線繞射像(左上)。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|--------|
| 1 | 多孔質矽粒子 |
| 3 | 矽微粒子 |
| S | 表面附近區域 |

I	粒子内部區域
7	矽中間合金
9	第2相
11	單輥鑄造機
13	矽合金
15	坩堝
17	鋼製輥
19	細帶狀矽中間合金
21	熔融金屬浸漬裝置
23	熔融金屬
25	沉浸輥
27	支承輥
31	氣體微粒化裝置
33	坩堝
35	噴嘴
36	噴出氣體
37	氣體射出機
38	氣體噴射流
39	粉末狀矽中間合金
41	旋轉圓盤微粒化裝置
43	坩堝
45	噴嘴
49	旋轉圓盤
51	粉末狀矽合金
53	坩堝
55	鑄型

57	塊狀矽中間合金
61	熔融金屬浸漬裝置
63	粒狀矽中間合金
65	浸漬用籠
67	擠押滾筒
69	熔融金屬
71	熔融金屬浸漬裝置
73	粒狀矽中間合金
75	浸漬用籠
77	擠押滾筒
79	熔融金屬
81	機械式攪拌機
83	氣體吹送泵
101	多孔質矽複合物粒子
103	矽微粒子
105	矽化合物粒子
S	表面附近區域
I	粒子內部區域
107	矽中間合金
109	第2相
111	矽中間合金

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100133467

C01B 33/02 (2006.01)

※申請日：100.9.16

※IPC 分類：

H01B 3/02 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

多孔質矽粒子及多孔質矽複合物粒子、及其等之製造方法

POROUS SILICON PARTICLE, POROUS SILICON
COMPLEX PARTICLE AND METHODS FOR
MANUFACTURING THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明得到一種適用於實現高容量及良好的循環特性且鋰離子電池用之負極材料等多孔質矽粒子及多孔質矽複合物粒子。

一種多孔質矽粒子，其特徵在於：該多孔質矽粒子為由複數個矽微粒子接合而成，前述多孔質矽粒子之平均粒徑為 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ ，前述多孔質矽粒子係具備具有連續的空隙之三次元網目構造，前述多孔質矽粒子之平均空隙率為 15～93%，粒子具有全體均一的細孔構造。又，一種多孔質矽複合物粒子，其特徵在於：該多孔質矽複合物粒子為由複數個矽微粒子和複數個矽化合物粒子接合而成，前述矽化合物粒子係含有矽和複合物元素之化合物，前述多孔質矽複合物粒子的平均粒徑為 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ ，多孔質矽複合物粒子為具有由連續的空隙構成之三次元網目構造。

三、英文發明摘要：

The invention provides a porous silicon particle and a porous silicon complex particle which are suitable to be applied to a cathode material and the like used for lithium ion battery of that high capacity and good circulation is achieved.

A porous silicon particle is characterized in that the porous silicon particle is formed by connecting the plural of silicon particles, the aforesaid porous silicon particle has an average particle diameter of $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$, the aforesaid porous silicon particle has a three dimensional network structure having a continuous pore, the average porosity of the aforesaid porous silicon particle is 15~93%, as well as the porous silicon particle has a uniform fine pore throughout the whole particle. Further, a porous silicon complex particle is characterized in that the porous silicon complex particle is formed by a plural silicon particle and a plural silicon compound particle, wherein the aforesaid silicon compound particle comprises a compound of silicon and a complex element, the aforesaid porous silicon complex particle has an average diameter of $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$, as well as it has a dimensional network structure formed by a pore obtained from connection of the porous silicon complex particle.

七、申請專利範圍：

1. 一種多孔質矽粒子，其特徵在於：該粒子係由複數個矽微粒子接合而成之多孔質矽粒子，

前述多孔質矽粒子的平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ，

前述多孔質矽粒子係具備具有連續的空隙之三次元網目構造，

前述多孔質矽粒子的平均空隙率為 $15\sim 93\%$ ，

半徑方向上的50%以上之表面附近區域的空隙率 X_s 、與半徑方向上的50%以內之粒子內部區域的空隙率 X_i 間之比 X_s/X_i 為 $0.5\sim 1.5$ ，

以除氧以外的元素之比率計，含有80原子%以上的矽。

2. 如申請專利範圍第1項之多孔質矽粒子，其中前述矽微粒子之平均粒徑或平均支柱徑為 $2\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ ，

半徑方向上之50%以上的表面附近區域之前述矽微粒子的平均粒徑 D_s 、與半徑方向上之50%以內的粒子內部區域之前述矽微粒子的平均粒徑 D_i 之比 D_s/D_i 為 $0.5\sim 1.5$ ，

前述矽微粒子係含有以除氧以外的元素之比率計為80原子%以上的矽之中實的矽微粒子。

3. 如申請專利範圍第1項之多孔質矽粒子，其中前述矽微粒子間的接合部之面積係占前述矽微粒子的表面積之30%以下。
4. 一種多孔質矽複合物粒子，其特徵在於：該粒子係由複數個矽微粒子和複數個矽化合物粒子接合而成之多孔質矽複合物粒子，

前述矽化合物粒子係包括矽、與從由As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、

Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素的化合物，

前述多孔質矽複合物粒子的平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ，

多孔質矽複合物粒子係具有由連續的空隙構成之三次元網目構造。

5. 如申請專利範圍第 4 項之多孔質矽複合物粒子，其中前述矽微粒子的平均粒徑或平均支柱徑為 $2\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ ，

前述矽微粒子係含有以除氧以外的元素之比率計為 80 原子%以上的矽之中實的矽微粒子。

6. 如申請專利範圍第 4 項之多孔質矽複合物粒子，其中前述矽化合物粒子的平均粒徑為 $50\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ ，

前述矽微粒子係含有以除氧以外的元素之比率計為 50～90 原子%的矽之中實的矽微粒子。

7. 如申請專利範圍第 4 項之多孔質矽複合物粒子，其中前述多孔質矽複合物粒子的半徑方向上之 50%以上的表面附近區域的前述矽微粒子之平均粒徑 D_s 、與前述多孔質矽複合物粒子的半徑方向上之 50%以內的粒子內部區域的前述矽微粒子之平均粒徑 D_i 的比 D_s/D_i 為 $0.5\sim 1.5$ 。

8. 如申請專利範圍第 4 項之多孔質矽複合物粒子，其中前述多孔質矽複合物粒子的半徑方向上之 50%以上的表面附近區域之空隙率 X_s 、與前述多孔質矽複合物粒子的半徑方向上之 50%以內的粒子內部區域之空隙率 X_i 的比 X_s/X_i 為 $0.5\sim 1.5$ 。

9. 一種多孔質矽粒子之製造方法，其特徵為該方法具備：

製作矽中間合金之步驟(a)，其中該矽中間合金為矽、與

一個以上之下述表1所記載的中間合金元素之合金，而矽的比例為占全體的10原子%以上、且為與所含的前述中間合金元素相對應之下述表1中的Si最大含有量之中的最高值以下；

使分離成矽微粒子和第2相之步驟(b)，其係藉由浸漬在與前述中間合金元素相對應的下述表1所記載之1個以上的熔融金屬元素的熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子和第2相；及

移除前述第2相之步驟(c)；且

前述第2相係由前述中間合金元素和前述熔融金屬元素之合金、及/或與前述中間合金元素置換過的前述熔融金屬元素所構成；

[表1]

中間合金元素	Si 最大含有量 〔原子%〕	熔融金屬元素
As	50	Ag、Al、Cd、Ga、In、Sn、Zn
Ba	77	Ag、Al、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sn、Tl、Zn
Ca	69	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Ce	87	Ag、Al、Au、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn
Co	77	Al、Be、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Cr	82	Al、Be、Ga、Sb、Zn
Cu	30	Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Er	65	Ag、Al、Au、Bi、Ga、In、Sn、Tl、Zn
Fe	67	Al、Be、Ga、Sb、Sn、Zn
Gd	64	Ag、Au、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Hf	91	Al、Au、Be、Ga、Sn
Lu	63	Ag、Al、Au、Bi、Ga、Pb、Sn、Tl、Zn
Mg	50	Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Mn	67	Ag、Al、Au、Bi、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Mo	98	Al、Be、Ga、Sb、Sn、Zn
Nb	98	Al、Au、Be、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Nd	83	Ag、Al、Au、Bi、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Tl、Zn
Ni	55	Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn
P	50	Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sn、Zn

Pd	52	Al、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Pr	83	Ag、Al、Au、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Pt	67	Ag、Al、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Pu	83	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sn、Zn
Re	90	Be
Rh	67	Al、Bi、Pb、Sn、Zn
Ru	83	Al、Be、Sn、Zn
Sc	85	Ag、Al、Ga、In
Sm	85	Ag、Al、Au、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Sr	80	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Tl、Zn
Ta	99	Al、Au、Be、Ga、In
Te	35	Ag、Al、Au、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Th	95	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、In、Pb、Sn、Tl、Zn
Ti	82	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn
Tm	85	Ag、Al、Au、Bi、Ga、In、Zn
U	86	Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、Pb、Sb、Sn、Zn
V	97	Al、Au、Be、Ga、Sn、Zn
W	98	Al、Be
Y	82	Ag、Al、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn
Yb	82	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn
Zr	90	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn

10. 如申請專利範圍第 9 項之多孔質矽粒子之製造方法，其在前述步驟(a)中，前述矽中間合金為厚度 0.1 μ m~2mm 的細帶(ribbon)狀、箔片狀或線狀，或者是粒徑 10 μ m~50mm 的粒狀或塊狀。
11. 如申請專利範圍第 9 項之多孔質矽粒子之製造方法，其中前述步驟(c)係具備：經由以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 種以上而溶解前述第 2 相並予以除去之步驟、或經由昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。
12. 如申請專利範圍第 9 項之多孔質矽粒子之製造方法，其中前述步驟(a)係藉由單輥鑄造機，將前述矽和前述中間合金元素的熔融金屬液製造成細帶狀的矽中間合金之步驟。
13. 如申請專利範圍第 9 項之多孔質矽粒子之製造方法，其中

前述步驟(a)係使用氣體微粒化法或旋轉圓盤微粒化法，將前述矽和前述中間合金元素的熔融金屬液製造成粉末狀的矽中間合金之步驟。

14. 如申請專利範圍第 9 項之多孔質矽粒子之製造方法，其中前述步驟(a)係包括在鑄型內將前述矽和前述中間合金元素的熔融金屬予以冷卻，而製造成塊狀的矽中間合金之步驟。

15. 一種多孔質矽粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：
製造矽中間合金之步驟(a)，其係按照使矽的比例成為占全體的 10~30 原子%的方式，將矽摻混於 Cu 內，而製造成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50mm 之粒狀/塊狀的矽中間合金；

使前述矽合金分離之步驟(b)，其係將前述矽合金浸漬於以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成的群組中所選出之 1 以上的熔融金屬元素為主成分而成之熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子、第 2 相；及

移除前述第 2 相之步驟(c)；且

在前述步驟(b)中，前述第 2 相係由前述 Cu 和前述熔融金屬元素之合金、及/或與前述 Cu 置換過的前述熔融金屬元素所構成。

16. 一種多孔質矽粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：
製造矽中間合金之步驟(a)，其係按照使矽的比例成為占全體的 10~50 原子%的方式，將矽摻混於 Mg 內，而製造成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50mm 之粒狀/塊狀的矽中間合金；及

使前述矽合金分離之步驟(b)，其係將前述矽合金浸漬於以從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、

Zn構成的群組中所選出的1以上之熔融金屬元素為主成分之熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子、第2相；及

移除前述第2相之步驟(c)；且

在前述步驟(b)中，前述第2相係由前述Mg和前述熔融金屬元素之合金、及/或與前述Mg置換過的前述熔融金屬元素所構成。

17. 一種多孔質矽粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：

製造矽中間合金之步驟(a)，其係按照使矽的比例成為占全體的 10~55 原子%的方式，將矽摻混於 Ni 內，而製造成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50mm 之粒狀/塊狀的矽中間合金；

使前述矽合金分離之步驟(b)，其係將前述矽合金浸漬於以從由Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn構成的群組中所選出的1以上之熔融金屬元素為主成分之熔融金屬液中，使分離成矽微粒子、第2相之步驟(b)；及

移除前述第2相之步驟(c)；且

在前述步驟(b)中，前述第2相係由前述Ni和前述熔融金屬元素之合金、及/或與前述Ni置換過的前述熔融金屬元素所構成。

18. 一種多孔質矽粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：

製造矽中間合金之步驟(a)，其係按照使矽的比例成為占全體的 10~82 原子%的方式，將矽摻混於 Ti 內，而製造成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50mm 之粒狀/塊狀的矽中間合金之步驟(a)；

使前述矽合金分離之步驟(b)，其係將前述矽合金浸漬於以從由Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn

、Zn構成的群組中所選出的1以上之熔融金屬元素為主成分之熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子、第2相；及

移除前述第2相之步驟(c)；且

在前述步驟(b)中，前述第2相係由前述Ti和前述熔融金屬元素之合金、及/或與前述Ti置換過的前述熔融金屬元素所構成。

19. 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：

製作矽中間合金之步驟(a)，其中該矽中間合金為矽、與一個以上之下述表2所記載的中間合金元素之合金、及一個以上之下述表2所記載的複合物元素間之合金，而前述複合物元素的比例為前述矽的1~33原子%，矽的比例為占全體的10原子%以上、且為與所含的前述中間合金元素相對應之下述表2中的Si最大含有量之值以下；

使分離成矽微粒子和第2相之步驟(b)，其係藉由浸漬在與前述中間合金元素相對應的下述表2所記載之1個以上的熔融金屬元素的熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子和第2相；及

移除前述第2相之步驟(c)；且

前述第2相係由前述中間合金元素和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成；

[表2]

中間合金元素	Si 最大含有量〔原子%〕	複合物元素	熔融金屬元素
Co	77	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Al、Be、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Cr	80	As、Ba、Ca、Ce、Co、Cu、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、	Al、Be、

		Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ga、Sb、Zn
Cu	30	As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Fe	67	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、Co、Er、Gd、Hf、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Ti、Zn
Mg	50	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn
Mn	67	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ag、Al、Au、Bi、Ga、In、Sb、Sn、Zn
Mo	80	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Al、Be、Ga、Sb、Sn、Zn
Ni	55	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn
P	50	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sn、Zn
Ti	80	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn
Zr	80	As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb	Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn

20. 如申請專利範圍第 19 項之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其係在前述步驟(a)中製作具有矽(X 原子%)、與中間合

金元素(Y 原子%)及 1 個以上的複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 $\cdots$ 原子%)為滿足下式之組成的矽中間合金；

$$10 \leq X < [\text{Si最大含有量}] \quad \text{式(1)}$$

$$10 \leq a \div (a+Y) \times 100 \leq [\text{Si最大含有量}] \quad \text{式(2)}$$

$$\text{但, } a = X - 1.5 \times (Z_1 + Z_2 + Z_3 + \cdots)$$

〔Si 最大含有量〕係與所含有的中間合金元素相對應的表 2 中之 Si 最大含有量。

21. 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法具備：

形成矽中間合金之步驟(a)，其中矽中間合金為矽、與表 2 所記載的一個以上之中間合金元素之合金，而矽的比例為占全體的 10 原子%以上、且與所含有的前述中間合金元素相對應之表 2 中的 Si 最大含有量之中的最高值以下，

使浸漬於合金浴中而分離成矽微粒子、矽和複合物元素之矽化合物粒子、第 2 相之步驟(b)，其中該合金浴係由與前述中間合金元素相對應之表 2 記載的 1 個以上之熔融金屬元素的熔融金屬液、且與前述中間合金元素相對應之表 2 記載的 1 個以上之複合物元素為各含有 10 原子%以下、而總計 20 原子%以下而成；及

移除前述第 2 相之步驟(c)；且

前述第 2 相為由前述中間合金元素和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成。

22. 如申請專利範圍第 19 項之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其在前述步驟(a)中，前述矽中間合金為厚度 $0.1\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ 之細帶狀、箔片狀或線狀，或者是粒徑 $10\mu\text{m} \sim 50\text{mm}$ 之粉末狀、粒狀或塊狀。

23. 如申請專利範圍第 19 項之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其中前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者是以昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。
24. 如申請專利範圍第 19 項之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其中前述步驟(a)為藉由單輥鑄造機或雙輥鑄造機，將前述矽、前述中間合金元素及前述複合物元素之熔融金屬，製造成細帶狀或薄板狀的矽中間合金之步驟。
25. 如申請專利範圍第 19 項之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其中前述步驟(a)為使用微粒化法，將前述矽、前述中間合金元素及前述複合物元素之熔融金屬，製造成粉末狀的矽中間合金之步驟。
26. 如申請專利範圍第 19 項之多孔質矽複合物粒子之製造方法，其中前述步驟(a)係包括於鑄型內，將前述矽、前述中間合金元素及前述複合物元素之熔融金屬予以冷卻，而製造成塊狀的矽中間合金之步驟。
27. 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：

形成矽中間合金之步驟(a)，其係按照使得矽的比例成為占全體的 10~30 原子%(X 原子%)、且滿足申請專利範圍第 20 項之式(1)、(2)的方式，將從由 As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 $\dots$ 原子%)摻混於 Cu(Y 原子%)內，而使形成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或

粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粉末狀/粒狀/塊狀的矽中間合金；

使前述矽中間合金分離之步驟(b)，其係藉由將前述矽中間合金浸漬於以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成的熔融金屬液，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相；

移除前述第 2 相之步驟(c)；且

前述第 2 相為由前述 Cu 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，

前述步驟(c)係具備以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上溶解前述第 2 相並予以除去之步驟、或者昇溫減壓而只將前述第 2 相蒸發並予以除去之步驟。

28. 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：

形成矽中間合金之步驟(a)，其係將比例為占全體的 10～30 原子%(X 原子%)的矽摻混於 Cu(Y 原子%)內，而形成厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粒狀/塊狀的矽中間合金；

使前述矽中間合金分離之步驟(b)，其係藉由將前述矽中間合金浸漬於合金浴中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相，其中該合金浴係在以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成的熔融金屬液中，添加由 As、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、

Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素各 10 原子%以下、總計 20 原子%以下所形成者；及

移除前述第 2 相之步驟(c)；且

前述第 2 相為由前述 Cu 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，

前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上，溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

29. 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：

形成矽中間合金之步驟(a)，其係按照使得矽的比例成為占全體的 10~50 原子%(X 原子%)、且滿足申請專利範圍第 20 項之式(1)、(2)的方式，將從由 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、... 原子%)摻混於 Mg(Y 原子%)內，而使形成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50mm 之粉末狀/粒狀/塊狀的矽中間合金；

使前述矽中間合金分離之步驟(b)，其係藉由將前述矽中間合金，浸漬於以從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成之熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相之步驟(b)；及

移除前述第 2 相之步驟(c)；且

前述第 2 相為由前述 Mg 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，

前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

30. 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：

形成矽中間合金之步驟(a)，其係將比例為占全體之 10～50 原子%(X 原子%)的矽摻混於 Mg(Y 原子%)內，而形成厚度 0.1 μ m～2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m～50mm 之粒狀/塊狀的矽中間合金；

使矽中間合金分離之步驟(b)，其係藉由將前述矽中間合金浸漬於合金浴中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相；其中該合金浴係以在從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Tl、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成之熔融金屬液中，添加 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素：各 10 原子%以下、總計 20 原子%以下而形成者；及

移除前述第 2 相之步驟(c)；且

前述第 2 相為由前述 Mg 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，

前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上，溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓

而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

31. 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：

形成矽中間合金之步驟(a)，其係按照使得矽的比例成為占全體的 10~55 原子%(Y 原子%)、且滿足申請專利範圍第 20 項之式(1)、(2)的方式，將從由 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、...原子%)摻混於 Ni(Y 原子%)內，而形成厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粉末狀/粒狀/塊狀的矽中間合金；

使前述矽中間合金分離之步驟(b)，其係將矽中間合金浸漬於以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成的熔融金屬中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相；及

移除前述第 2 相之步驟(c)；且

前述第 2 相為由前述 Ni 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，

前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

32. 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：

形成矽中間合金之步驟(a)，其係將矽的比例為占全體的

10~55 原子%(Y 原子%)摻混於 Ni(Y 原子%)內，而形成厚度 0.1 μ m~2mm 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 10 μ m~50mm 的粒狀/塊狀之矽中間合金；

使矽中間合金分離之步驟(b)，其係將矽中間合金浸漬於合金浴中使之分離，其中該合金浴係在以從由 Al、Be、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成之熔融金屬液中，添加從由 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Mn、Mo、Nb、Nd、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素各 10 原子%以下、總計 20 原子%以下而形成者使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相；及

移除前述第 2 相之步驟(c)；且

前述第 2 相為由前述 Ni 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，

前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上來溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

33. 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：

形成矽中間合金之步驟(a)，其係按照使得矽的比例成為占全體的 10~80 原子%(Y 原子%)、且滿足申請專利範圍第 20 項之式(1)、(2)的方式，將從由 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、

Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素(Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 $\dots$ 原子%)摻混於 Ti(Y 原子%)內，而形成厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粉末狀/粒狀/塊狀的矽中間合金；

使前述矽中間合金分離之步驟(b)，其係將前述矽中間合金浸漬於以從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成之熔融金屬液中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相；及

移除前述第 2 相之步驟(c)；且

前述第 2 相為由前述 Ti 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，

前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上來溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

34. 一種多孔質矽複合物粒子之製造方法，其特徵為該製造方法包括：

形成矽中間合金之步驟(a)，其係將矽的比例為占全體之 $10\sim 80$ 原子%(Y 原子%)摻混於 Ti(Y 原子%)內，而形成厚度 $0.1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 之細帶狀/箔片狀/線狀、或粒徑 $10\mu\text{m}\sim 50\text{mm}$ 之粒狀/塊狀的矽中間合金；

使矽中間合金分離之步驟(b)，其係將矽中間合金浸漬於合金浴中，而使之分離成矽微粒子、矽和前述複合物元素之矽化合物粒子、及第 2 相，其中該合金浴係在以從由 Ag、Al、Au、Be、Bi、Cd、Ga、In、Pb、Sb、Sn、Zn 構成群組中所選出的 1 以上之熔融金屬元素為主成分而成的熔融

金屬液中，添加從由 As、Ba、Ca、Ce、Cr、Co、Er、Fe、Gd、Hf、Lu、Mg、Mn、Mo、Nb、Nd、Ni、Os、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、Sc、Sm、Sr、Ta、Te、Th、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zr 構成群組中所選出的一個以上之複合物元素各 10 原子%以下、總計 20 原子%以下而成者；及

移除前述第 2 相之步驟(c)；且

前述第 2 相為由前述 Ti 和前述熔融金屬元素之合金、及/或前述熔融金屬元素所構成，

前述步驟(c)係具備：以酸、鹼、有機溶劑中之至少 1 個以上溶解前述第 2 相並予以除去之步驟，或者昇溫減壓而只蒸發前述第 2 相並予以除去之步驟。

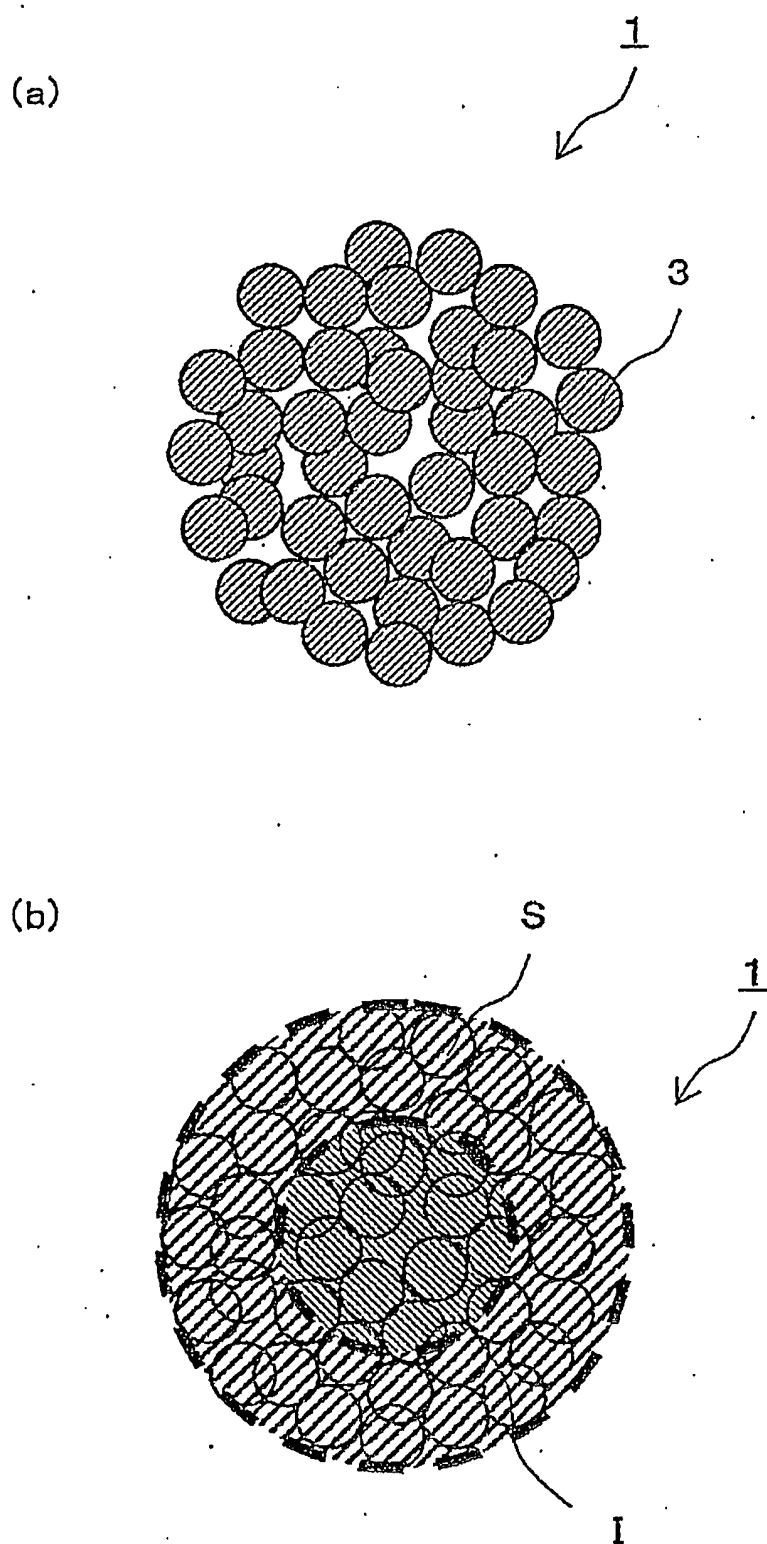
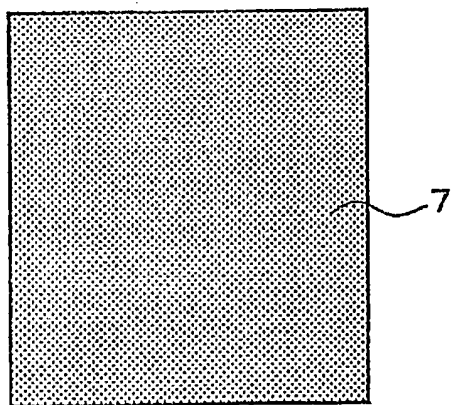
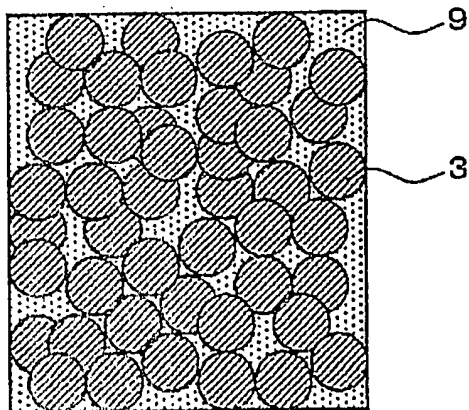


圖 1

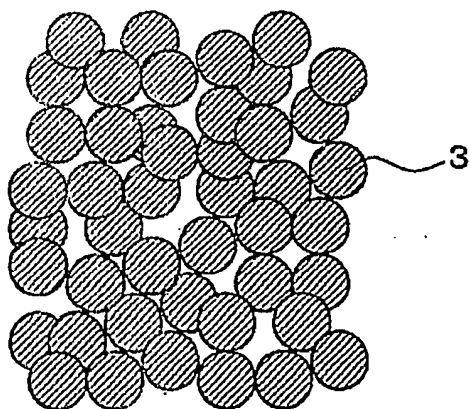
(a)



(b)



(c)



1

圖 2

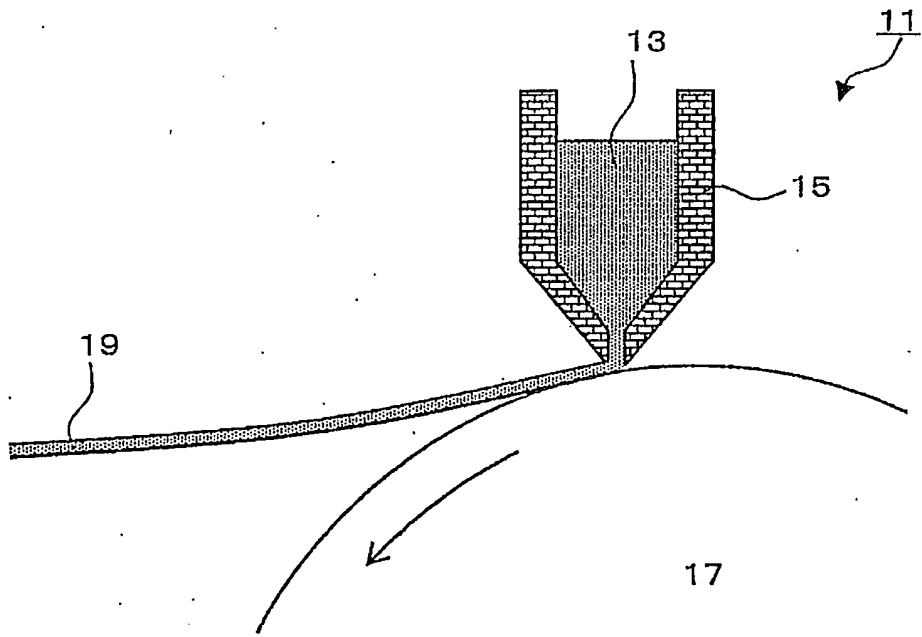


圖 3

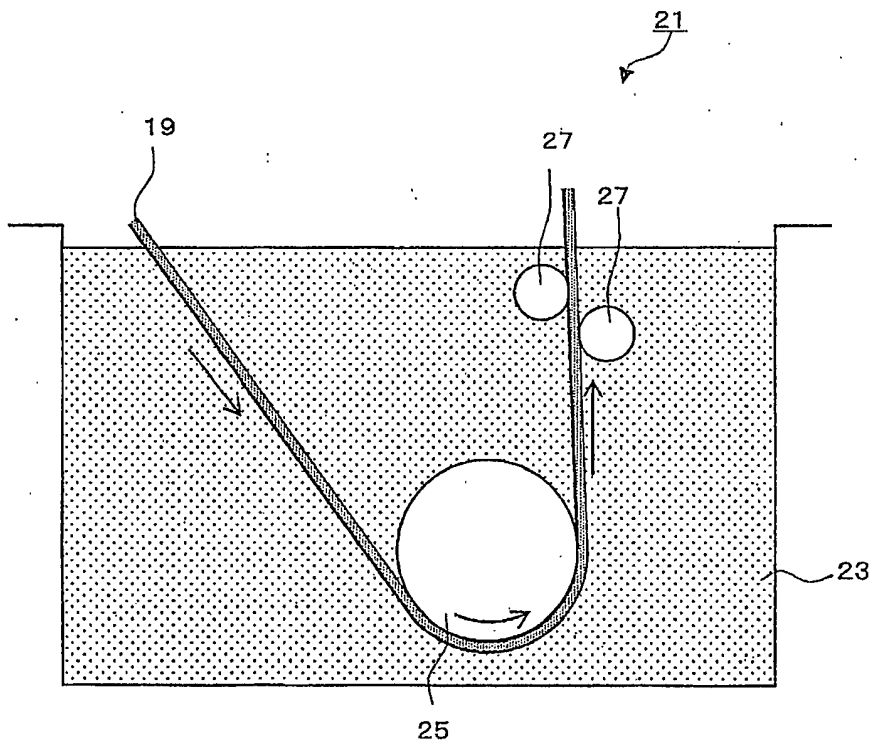


圖 4

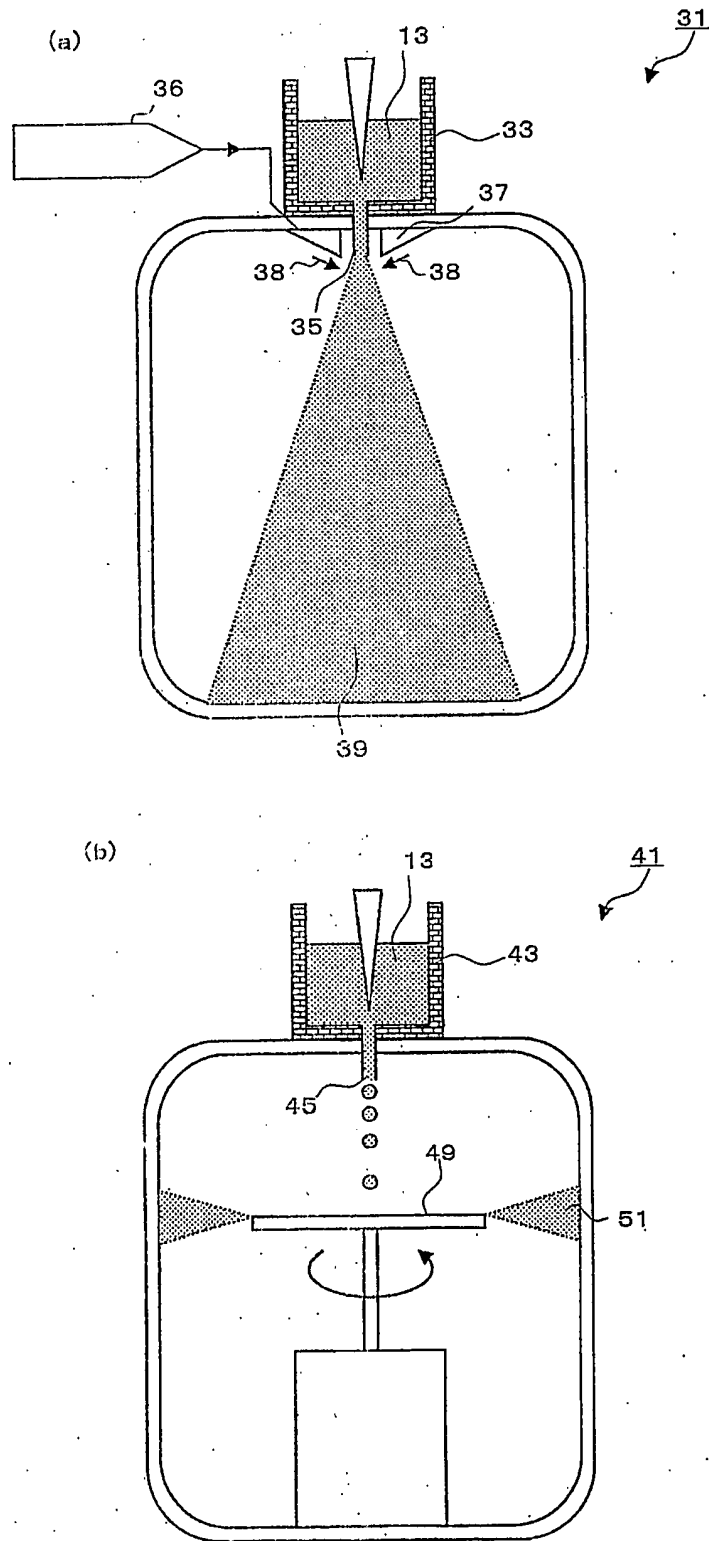


圖 5

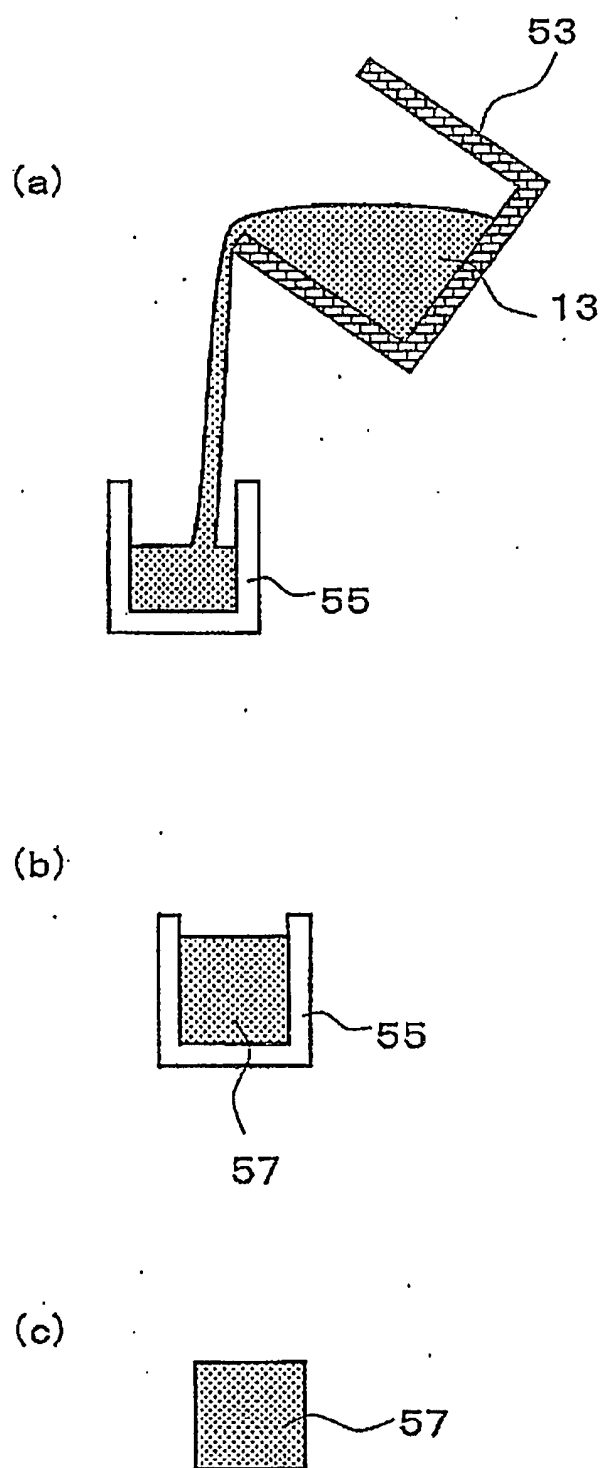


圖 6

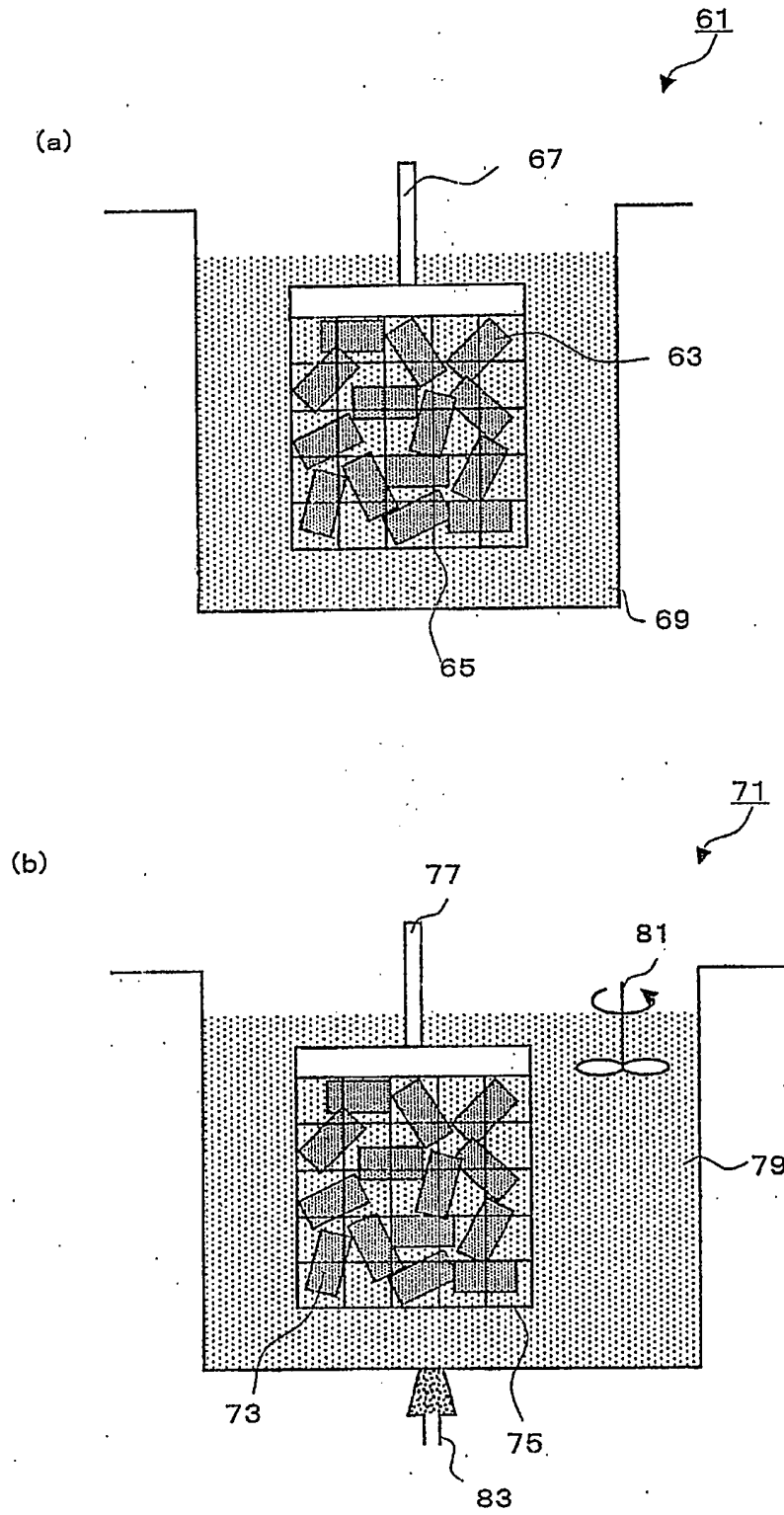


圖 7

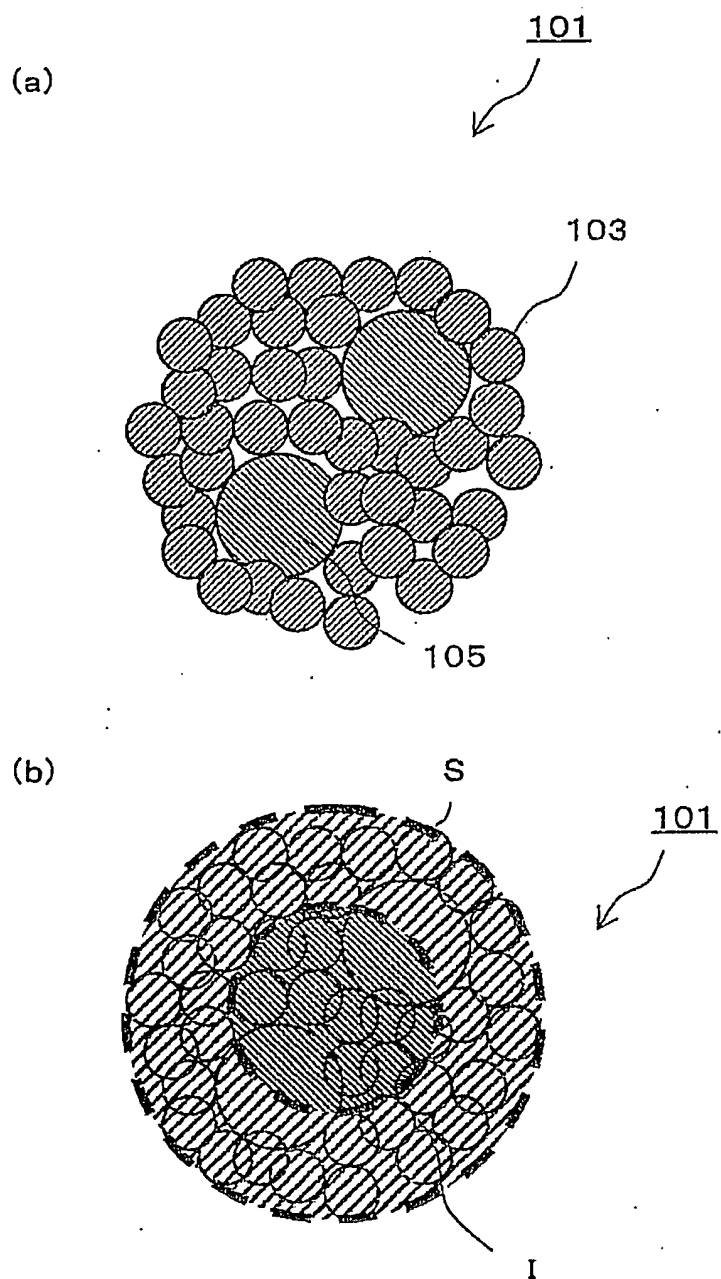


圖 8

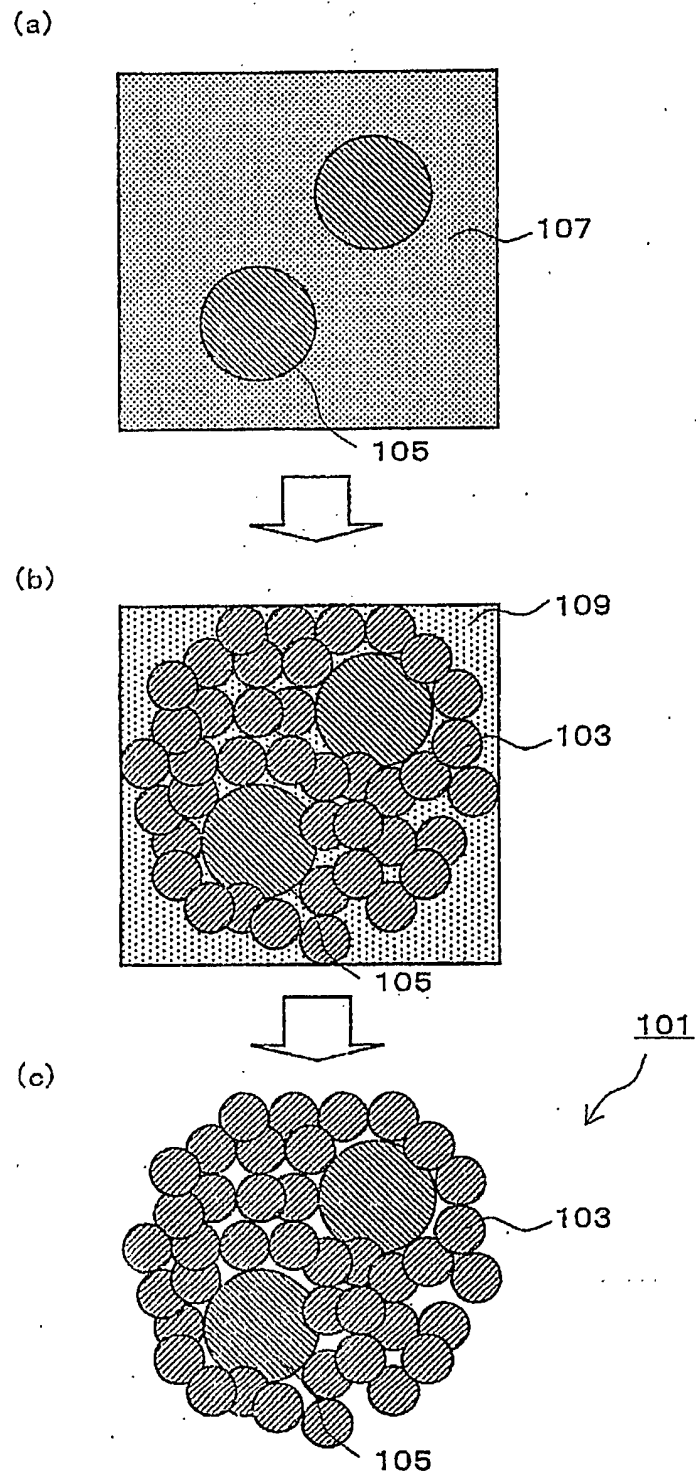
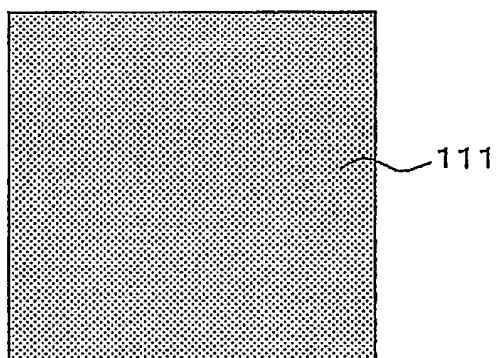
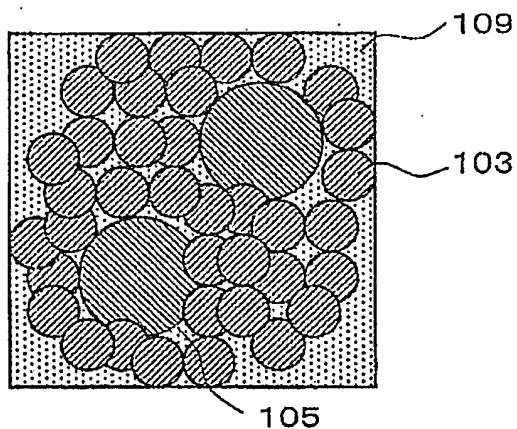


圖 9

(a)



(b)



(c)

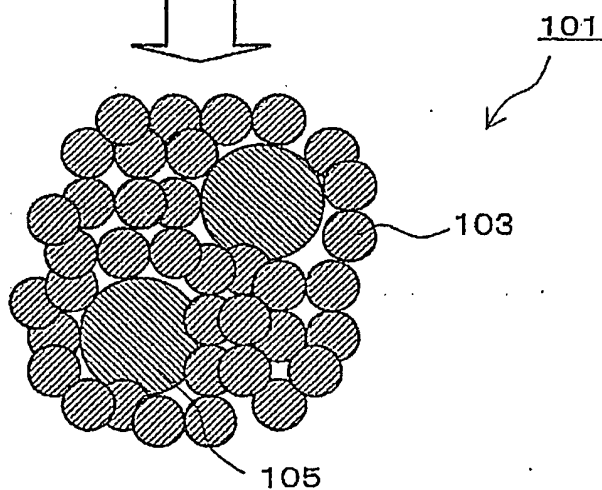


圖 10

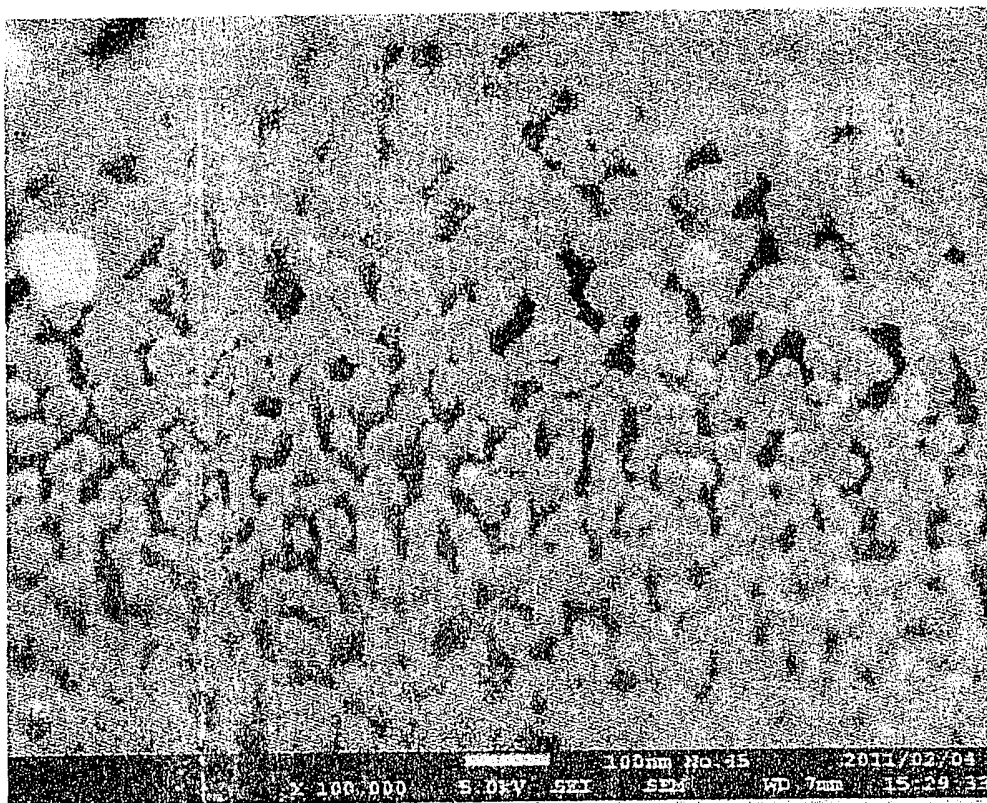


圖 11

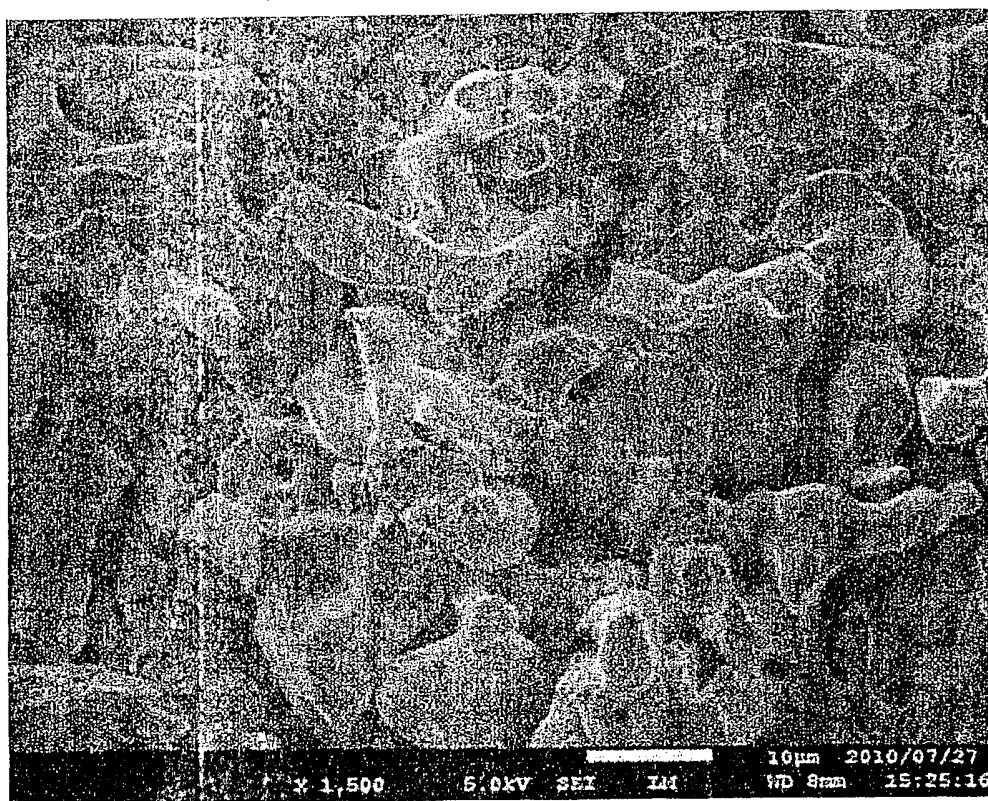


圖 12

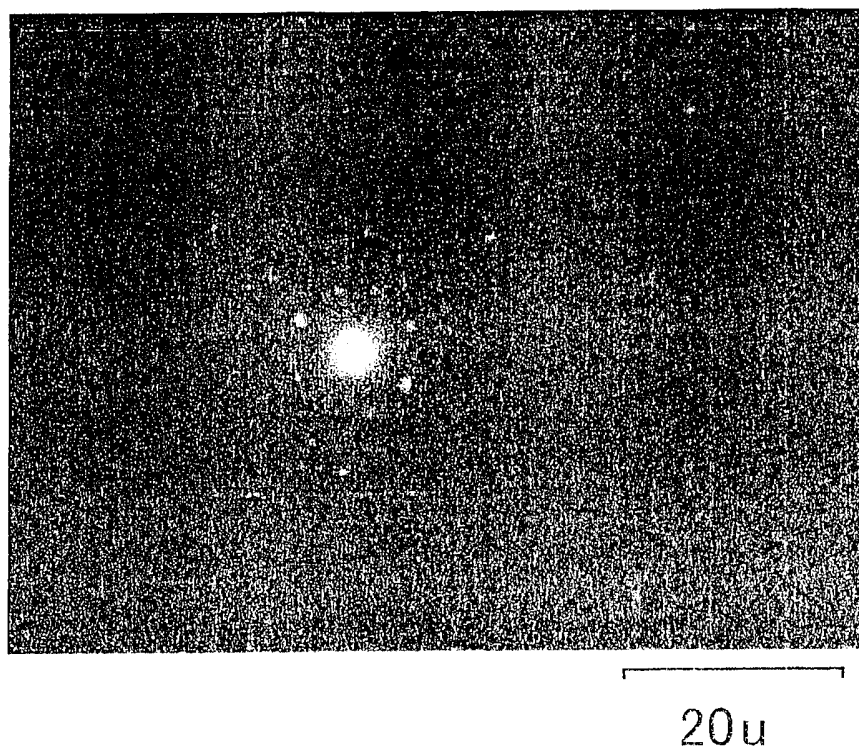


圖 13

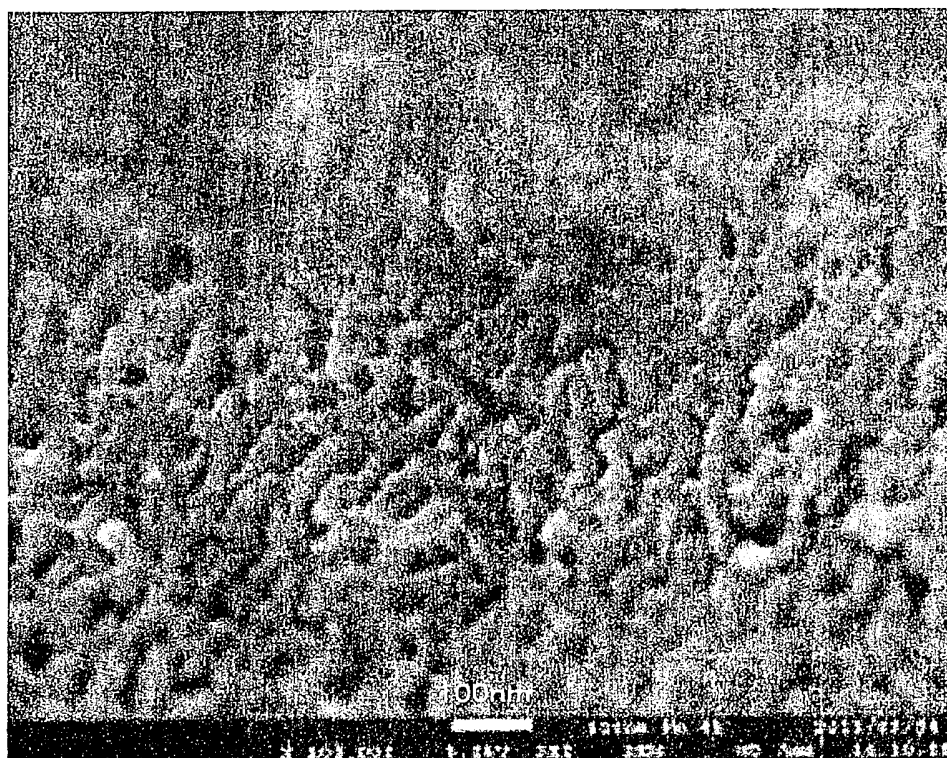


圖 14

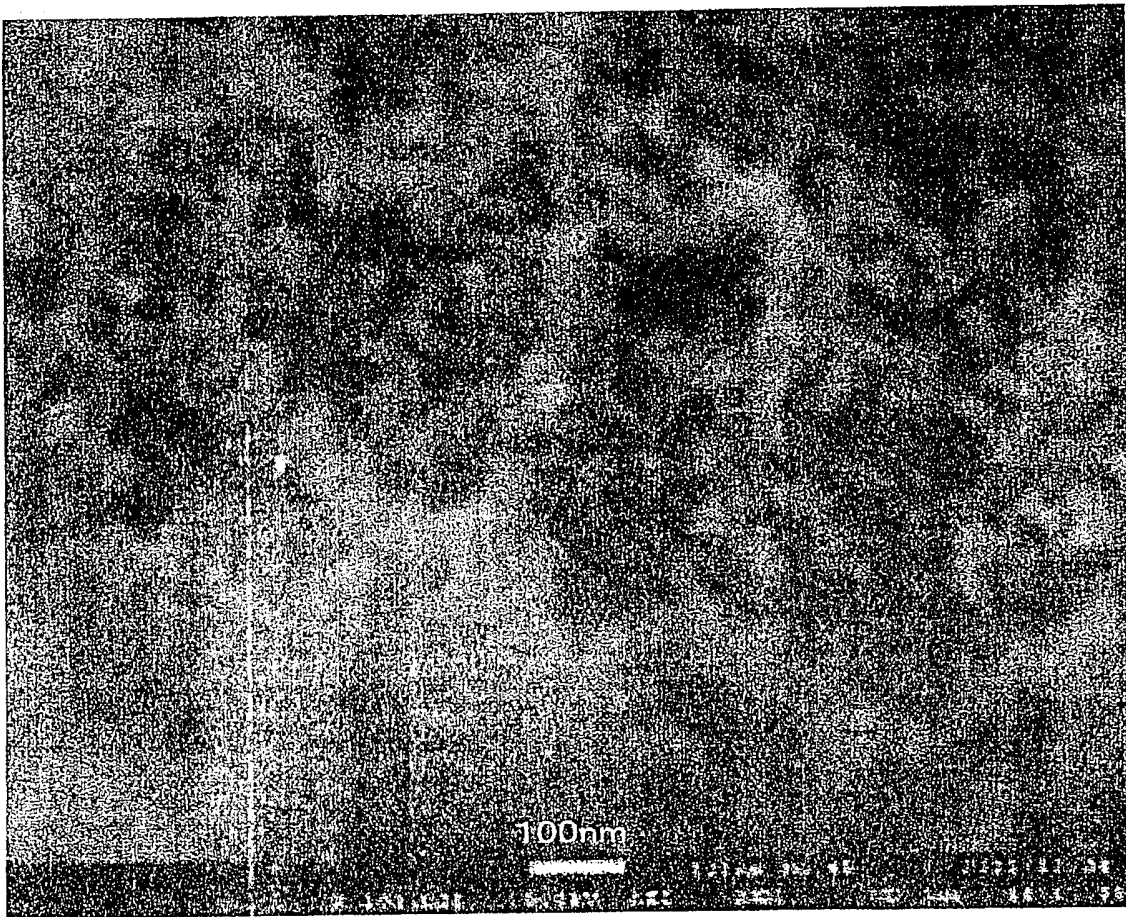


圖 15

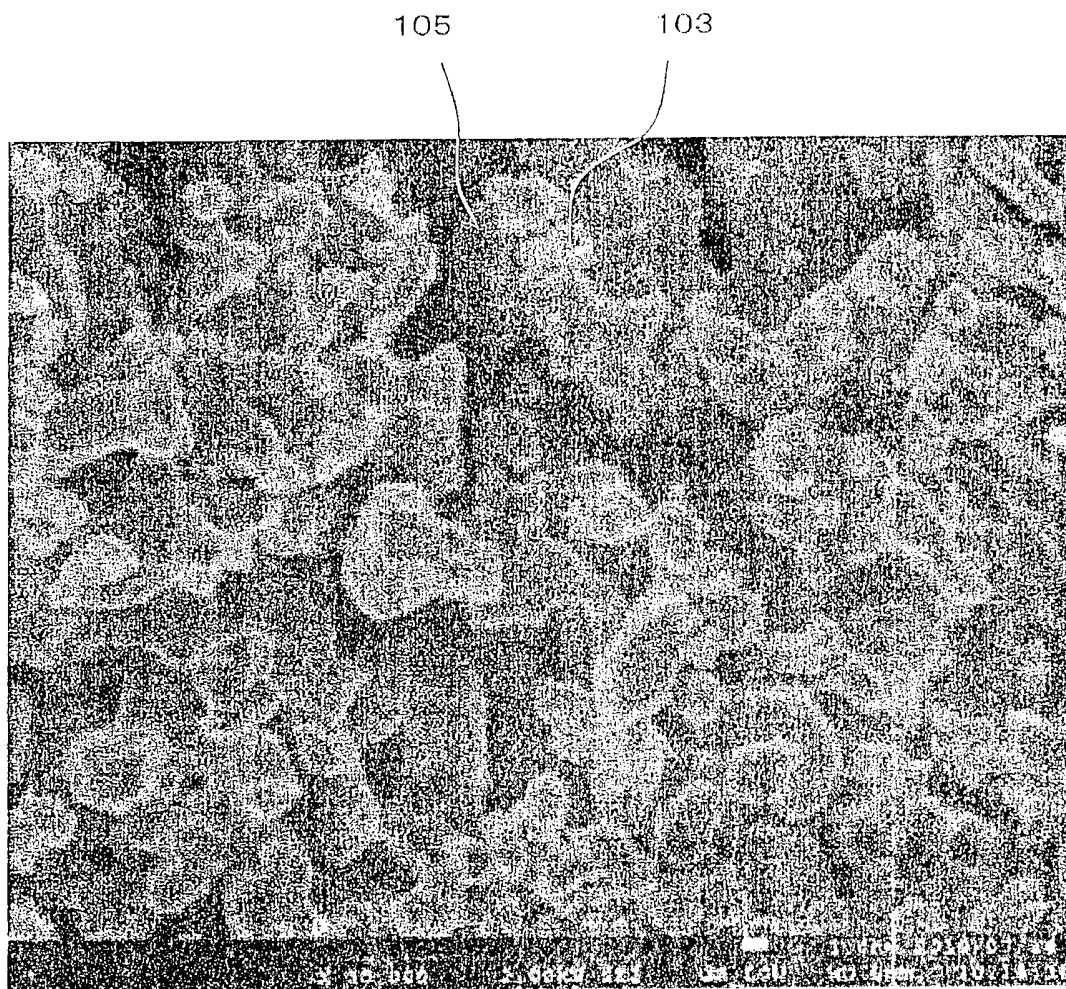


圖 16

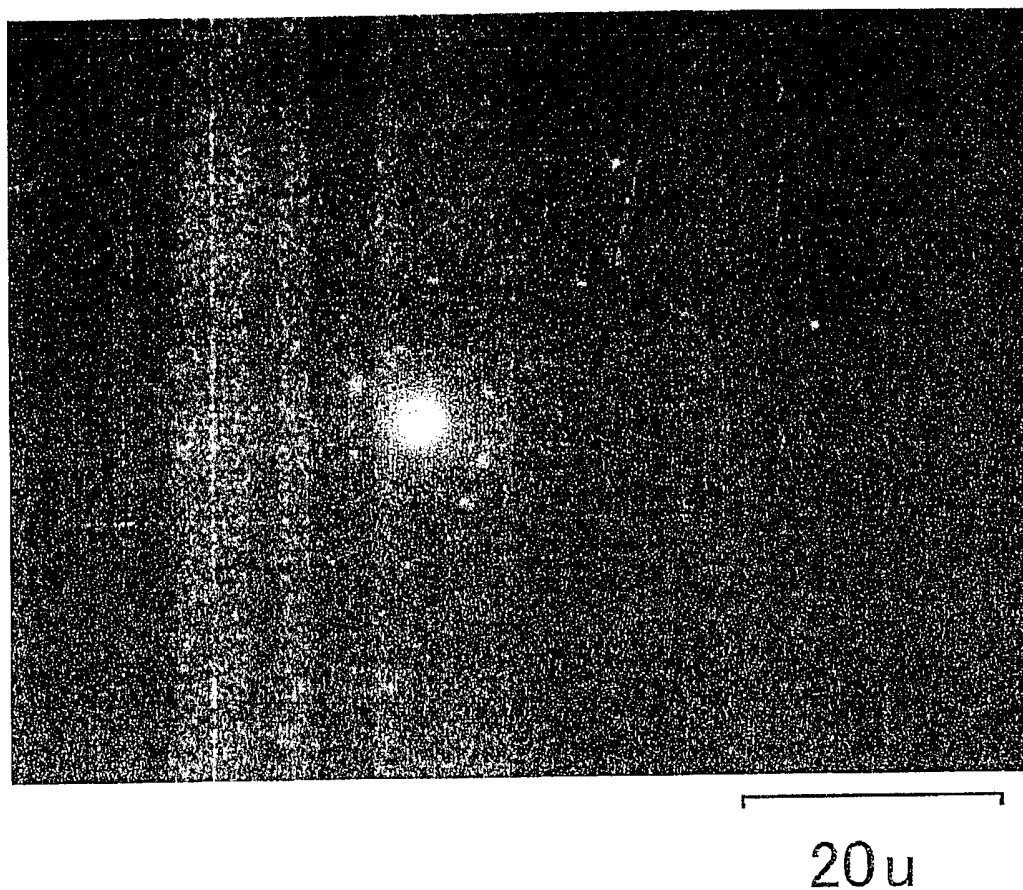


圖 17

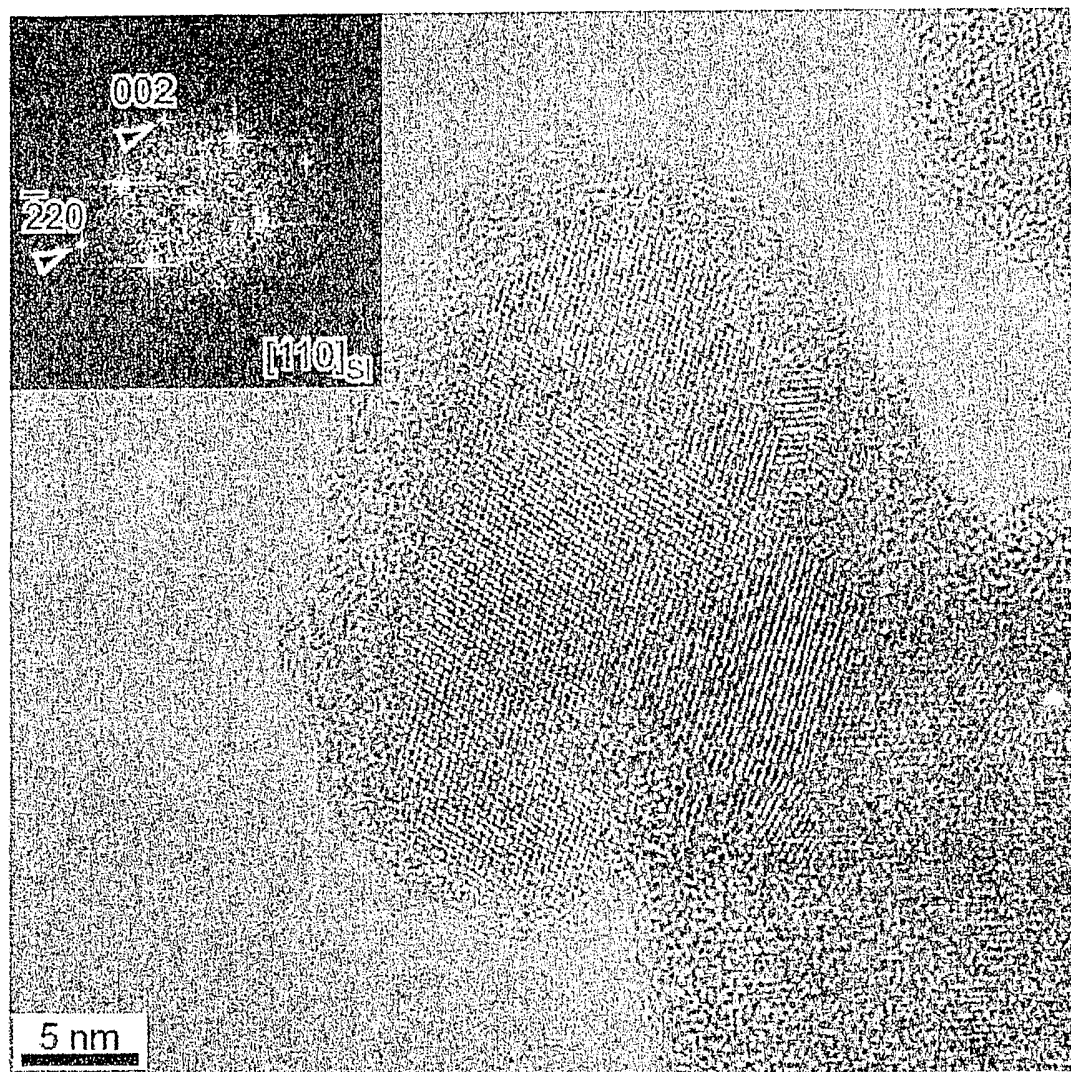


圖 18

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1 多孔質矽粒子

3 矽微粒子

7 矽中間合金

9 第 2 相

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。