



(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 I521773 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：103118615

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 28 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)* *H01M4/134 (2010.01)*
H01M4/1395 (2010.01)

(30)優先權：2013/05/30 南韓 10-2013-0061794
 2014/05/23 世界智慧財產權組織 PCT/KR2014/004635

(71)申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
 南韓

(72)發明人：李龍珠 LEE, YONG JU (KR)；李美林 LEE, MI-RIM (KR)；柳正宇 YOO, JUNG
 WOO (KR)；金帝映 KIM, JE YOUNG (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：
 TW 201133983A1

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：29 項 圖式數：6 共 40 頁

(54)名稱

以矽為基底的多孔性陽極活性材料、彼之製法、及含該陽極活性材料之鋰二次電池
 POROUS SILICON-BASED ANODE ACTIVE MATERIAL, METHOD OF PREPARING THE SAME,
 AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING THE ANODE ACTIVE MATERIAL

(57)摘要

本發明提供一種以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其包括結晶矽(Si)粒子，及複數個在該結晶矽粒子之表面或在表面和內部的孔，其中該複數個孔之至少一部分的晶面之至少一個平面包括(100)平面；以及該以矽為基底的多孔性陽極活性材料之製法。

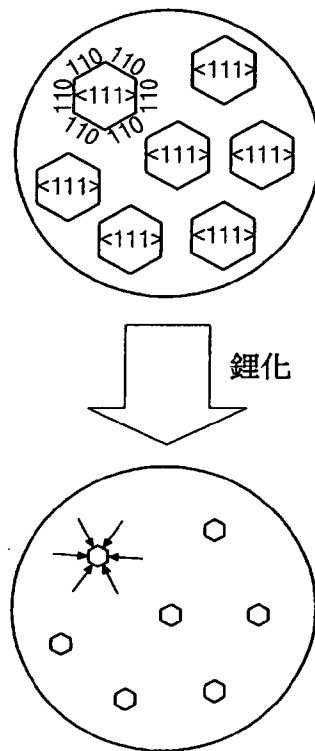
由於本發明之以矽為基底的多孔性陽極活性材料可容許在鋰二次電池充電及放電期間發生的體積膨脹集中在孔上而非該陽極活性材料外部，該以矽為基底的多孔性陽極活性材料可藉由有效率控制該改善體積膨脹來改善該鋰二次電池之壽命特徵。

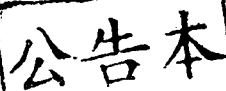
Provided are a porous silicon-based anode active material including crystalline silicon (Si) particles, and a plurality of pores on surfaces, or the surfaces and inside of the crystalline silicon particles, wherein at least one plane of crystal planes of at least a portion of the plurality of pores includes a (100) plane, and a method of preparing the porous silicon-based anode active material.

Since a porous silicon-based anode active material of the present invention may allow volume expansion, which is occurred during charge and discharge of a lithium secondary battery, to be concentrated on pores instead of the outside of the anode active material, the porous silicon-based anode active material may improve life characteristics of the lithium secondary battery by efficiently controlling the volume expansion.

指定代表圖：

圖 2



公告本

發明摘要

※申請案號：103118615

※申請日：103 年 05 月 28 日

 ※IPC 分類：H01M 4/13 (2010.01)
 H01M 4/134 (2010.01)
 H01M 4/1395 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

以矽為基底的多孔性陽極活性材料、彼之製法、及含
該陽極活性材料之鋰二次電池

Porous silicon-based anode active material, method of preparing the same,
and lithium secondary battery including the anode active material

【中文】

本發明提供一種以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其包括結晶矽(Si)粒子，及複數個在該結晶矽粒子之表面或在表面和內部的孔，其中該複數個孔之至少一部分的晶面之至少一個平面包括(100)平面；以及該以矽為基底的多孔性陽極活性材料之製法。

由於本發明之以矽為基底的多孔性陽極活性材料可容許在鋰二次電池充電及放電期間發生的體積膨脹集中在孔上而非該陽極活性材料外部，該以矽為基底的多孔性陽極活性材料可藉由有效率控制該改善體積膨脹來改善該鋰二次電池之壽命特徵。

【 英文 】

Provided are a porous silicon-based anode active material including crystalline silicon (Si) particles, and a plurality of pores on surfaces, or the surfaces and inside of the crystalline silicon particles, wherein at least one plane of crystal planes of at least a portion of the plurality of pores includes a (100) plane, and a method of preparing the porous silicon-based anode active material.

Since a porous silicon-based anode active material of the present invention may allow volume expansion, which is occurred during charge and discharge of a lithium secondary battery, to be concentrated on pores instead of the outside of the anode active material, the porous silicon-based anode active material may improve life characteristics of the lithium secondary battery by efficiently controlling the volume expansion.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(2)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

以矽為基底的多孔性陽極活性材料、彼之製法、及含該陽極活性材料之鋰二次電池

Porous silicon-based anode active material, method of preparing the same, and lithium secondary battery including the anode active material

【技術領域】

[0001] 本發明關於一種以矽為基底的多孔性陽極活性材料、彼之製法、及含該以矽為基底的多孔性陽極活性材料之鋰二次電池。

【先前技術】

[0002] 近年來，基於根據資訊及通訊產業之發展的電子裝置之微型化、輕量、薄型及可攜趨勢，對於用作此等電子裝置之電源的高能量密度電池之需求提高。當前，由於鋰二次電池可最佳地滿足上述需求，已積極進行對於鋰二次電池之研究。

[0003] 石墨主要用作鋰二次電池之陽極材料。然而，石墨具有 372 mAh/g 之低單位質量容量，及使用石墨會難以製備高容量鋰二次電池。

[0004] 然而，由於以矽為基底的材料之容量（4,190 mAh/g）為以碳為基底的陽極活性材料之理論容量（372

mAh/g) 的 11 倍或更高，以矽為基底的材料成為用於替代以碳為基底的陽極活性材料之備受注目的材料。然而，由於在鋰離子嵌入期間以矽為基底的材料之體積膨脹係僅使用矽時的 3 倍或更多，電池之容量往往隨著電池之充電及放電的進行而降低，及亦產生安全性疑慮。因此，需要許多技術以使該以矽為基底的材料商業化。

[0005] 因此，已對於增加陽極活性材料（諸如矽）之容量（即，藉由使矽合金化而降低體積膨脹係數）進行大量研究。然而，由於金屬（諸如矽（Si）、錫（Sn）及鋁（Al））係在充電及放電期間與鋰合金化，會發生體積膨脹及收縮。如此，電池之循環特徵會惡化。

[0006] 雖然矽已知為最可能提供高容量之元素，但非常難以將矽本身單獨非晶化，及亦難以將含矽為主要組分之合金非晶化。然而，近來已藉由使用機械性合金化發展容易將以矽為基底的材料非晶化之方法。

[0007] 例如，已發展一種製備陽極活性材料之方法作為使用矽合金製備鋰二次電池之陽極活性材料的方法，該方法中，藉由機械性合金化將矽元素及元素 M（其中 M 為鎳（Ni）、鈷（Co）、硼（B）、鉻（Cr）、銅（Cu）、鐵（Fe）、錳（Mn）、鈦（Ti）或釔（Y））之粉末合金化以形成 SiM 合金，該 SiM 合金係經熱處理，然後藉由機械性合金化將該經熱處理之 SiM 合金與元素 X（其中 X 為銀（Ag）、銅（Cu）及金（Au））合金化以獲得 SiMX 合金。

[0008] 然而，關於藉由上述方法所製備之鋰二次電池的陽極活性材料，其充電及放電容量會因矽隨著充電及放電循環進行之惡化而降低。關於機械性合金化，由於會因鋰之嵌入及脫嵌而發生合金結構的破壞之故，循環特徵會惡化。

[0009] 因此，需要發展可替代典型陽極活性材料及用於鋰二次電池時可改善放電容量、效率及壽命特徵之陽極活性材料。

[0010]

先前技術文獻

[0011]

[專利文件]

[0012] KR 1114492 B1

【發明內容】

技術問題

[0013] 本發明提供一種可有效率控制於鋰二次電池期間所發生的體積膨脹之以矽為基底的多孔性陽極活性材料。

[0014] 本發明亦提供一種製備該以矽為基底的多孔性陽極活性材料之方法。

[0015] 本發明亦提供含該以矽為基底的多孔性陽極活性材料之陽極及鋰二次電池。

技術解決方案

[0016] 根據本發明之態樣，提供一種以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其包括結晶矽（Si）粒子；及複數個在該結晶矽粒子之表面或在表面和內部的孔，其中該複數個孔之至少一部分的晶面之至少一個平面包括（110）平面。

[0017] 根據本發明之其他態樣，提供一種製備以矽為基底的多孔性陽極活性材料之方法，其包括以下步驟：

（i）將金屬粒子沉積在矽晶圓之表面上；（ii）藉由將該沉積有金屬粒子之矽晶圓的表面浸入蝕刻溶液中來蝕刻該矽晶圓，以在該矽晶圓之表面或在該表面和內部上形成孔；以及（iii）使該形成有孔形成之矽晶圓與金屬移除溶液接觸以移除金屬粒子，及研磨所獲得之矽晶圓以獲得結晶矽粒子。

[0018] 根據本發明之其他態樣，提供一種包括陽極活性材料之陽極。

[0019] 根據本發明之其他態樣，提供一種包括陰極、該陽極、配置於該陰極與該陽極之間的分隔件及溶有鋰鹽之電解質的鋰二次電池。

有利效果

[0020] 由於根據本發明實施態樣之以矽為基底的多孔性陽極活性材料可使得在鋰二次電池充電及放電期間發生的容許體積膨脹集中在孔上而非該陽極活性材料外部，該以矽為基底的多孔性陽極活性材料可藉由有效率控制該改

善體積膨脹來改善該鋰二次電池之壽命特徵。

[0021] 根據本發明其他實施態樣之以矽為基底的多孔性陽極活性材料進一步藉由在矽粒子上包括碳塗層，使得即使在充電及放電進行時於電極膨脹之後，亦可提供增強之機械性質以及優異導電性，並且可進一步藉由因抑制與電解質溶液之副反應而改善鋰二次電池的性能。

【圖式簡單說明】

[0022] 附於本說明書之以下圖式以舉例方式圖示說明本發明的較佳實例，且連同以下之本發明詳細說明一起能使本發明之技術概念更為人瞭解，因此本發明不應解釋為僅關於此等圖式中的標的。

[0023] 圖 1 為圖示根據矽奈米線之鋰化程度的體積膨脹形式之示意圖；

[0024] 圖 2 為圖示根據本發明實施態樣之包含具有<111>之軸向的結晶矽粒子之以矽為基底的多孔性陽極活性材料之體積膨脹的方向之範例圖；

[0025] 圖 3 為圖示根據本發明實施態樣之包含具有<110>之軸向的結晶矽粒子之以矽為基底的多孔性陽極活性材料之體積膨脹的方向之範例圖；

[0026] 圖 4 為圖示根據本發明實施態樣之包含具有<100>之軸向的結晶矽粒子之以矽為基底的多孔性陽極活性材料之體積膨脹的方向之範例圖；

[0027] 圖 5 及 6 為圖示在假設包括相同孔的體積之

下，根據以矽為基底的多孔性陽極活性材料中之數個孔在（110）平面方向之長度對除了該（110）平面方向以外之平面方向中的孔之長度的比之體積膨脹的程度（形式改變）之示意圖。

【實施方式】

[0028] 下文中，將更詳細說明本發明以期更清楚瞭解本發明。

[0029] 將瞭解本說明書及申請專利範圍所使用之文字或用語不應解釋為常用字典中所界定的意思。基於發明人可適當界定最佳地解釋本發明之文字或用語的原理，另外該等文字或用語應解釋為具有與其在相關技術內容及本發明技術觀念中一致之意思。

[0030] 根據本發明之實施態樣的以矽為基底的多孔性陽極活性材料包括結晶矽（Si）粒子，及複數個在該結晶矽粒子之表面或在表面和內部的孔，其中該複數個孔之至少一部分的晶面之至少一個平面包括（110）平面。

[0031] 在根據本發明之實施態樣的以矽為基底的多孔性陽極活性材料中，由於（110）平面係包括在複數個孔之至少一部分的晶面之至少一個平面中，容許在鋰二次電池充電及放電期間發生的體積膨脹集中在孔上而非該陽極活性材料外部。如此，以矽為基底的多孔性陽極活性材料可藉由有效率控制體積膨脹而改善二次電池之壽命特徵。

[0032] 通常，以 Si 為基底的材料展現比以碳為基底

的材料更高之容量，但因在吸收及貯存鋰時，該以 Si 為基底的材料之結晶結構會改變，故其體積會膨脹。當該以 Si 為基底的材料吸收及貯存最大量鋰時，該以 Si 為基底的材料會轉變成 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ，且該 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 之體積會因放電而膨脹。關於因充電所致之體積增加率，該體積可膨脹至高達該體積膨脹之前的矽之體積的約 4.12 倍。

[0033] 然而，關於結晶矽，在鋰離子嵌入期間之體積膨脹通常於矽之晶面的特定方向上是相當嚴重。

[0034] 在這方面，結晶矽之晶面可以各種方法確認，例如可藉由 X 射線繞射、穿透式電子顯微鏡（TEM）或核磁共振來測量。

[0035] 圖 1 為圖示根據具有不同定向（諸如 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 方向）的矽奈米線之鋰化程度的體積膨脹形式之示意圖。

[0036] 即，圖 1 圖示在相對於 Li/Li^+ 之 120 mV 時部分鋰化的結晶矽奈米線之高倍率影像（d 至 f）；在相對於 Li/Li^+ 之 10 mV 時完全鋰化的結晶矽奈米線高倍率影像（g 至 i），以及朝 $\langle 100 \rangle$ 軸向（平面方向）定向之結晶矽奈米線（a）、朝 $\langle 110 \rangle$ 軸向定向之結晶矽奈米線（b）及朝 $\langle 111 \rangle$ 軸向定向之結晶矽奈米線（c）各者的完全鋰化的結晶矽奈米線之低倍率影像（j 至 l）。

[0037] 如圖 1 之 m 至 o 所圖示，當檢查朝 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 及 $\langle 111 \rangle$ 軸向定向之結晶矽奈米線的結晶定向之示意圖時，朝 $\langle 100 \rangle$ 方向定向之結晶矽奈米線（a）可包括

(110) 平面及 (100) 平面 (晶面) (m)。又，朝 <110> 方向定向之結晶矽奈米線的晶面可包括 (100) 平面、(111) 平面及 (110) 平面 (n)，且朝 <111> 方向定向之結晶矽奈米線的全部晶面可為 (110) 平面 (o)。

[0038] 圖 1 中，關於朝 <100> 軸向定向之結晶矽奈米線 (a)，可觀察到當結晶矽奈米線 (a) 係部分或完全鋰化時，朝十字形 (+) 方向之體積膨脹嚴重 (d、g 及 j)。在此情況下，可瞭解該十字形 (+) 方向對應於該結晶矽奈米線之晶面當中的 (110) 平面 (m)。

[0039] 類似地，關於朝 <110> 軸向定向之結晶矽奈米線 (b)，當該結晶矽奈米線 (b) 係部分或完全鋰化時，該結晶矽奈米線之體積朝約 34.5 度之方向嚴重膨脹 (e、h 及 k)。在此情況下，體積膨脹之方向對應於該結晶矽奈米線之晶面當中的 (110) 平面 (n)。

[0040] 又，關於朝 <111> 軸向定向之結晶矽奈米線 (c)，可觀察到當結晶矽奈米線 (c) 係完全鋰化時，該結晶矽奈米線之體積朝所有方向嚴重膨脹 (f、i 及 l)。在此情況下，可瞭解體積膨脹之方向對應於為該結晶矽奈米線之所有晶面的 (110) 平面 (o)。

[0041] 根據本發明，由於在結晶矽粒子之表面或表面和內部上形成複數個孔，及複數個孔之至少一部分的晶面之至少一個平面包括 (110) 平面，容許在鋰二次電池充電及放電期間發生的體積膨脹集中在孔上而非該陽極活性材料外部。如此，陽極活性材料之明顯體積膨脹可最小

化。

[0042] 根據本發明實施態樣之陽極活性材料可包括複數個在結晶矽粒子之表面或表面和內部上的蜂巢形之孔。在此情況下，孔之直徑係在 10 nm 至 2 μm 之範圍，較佳係在 100 nm 至 1 μm 之範圍。在孔之直徑小於 10 nm 的情況下，由於孔之直徑過小，無法充分容納體積膨脹。因此，本發明之效果會不足。在孔之直徑大於 2 μm 的情況下，由於即使在容內體積膨脹之後仍保有孔，活性材料之能量密度會降低。

[0043] 又，複數個孔之至少一部分的晶面之至少一個平面包括 (110) 平面，該孔之晶面的總數可為 6 至 8，且其中 2 個平面、4 個平面或 6 個平面可包括 (110) 平面。

[0044] 為了使孔之晶面的至少一個平面為 (110) 平面，根據本發明實施態樣之結晶矽粒子可包括具有 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 之軸向的至少一或多種矽粒子。

[0045] 根據本發明之實施態樣的以矽為基底的多孔性陽極活性材料之平均粒徑 (D_{50}) 係在 100 nm 至 50 μm 之範圍，較佳係在 100 nm 至 20 μm 之範圍。

[0046] 在本發明中，以矽為基底的多孔性陽極活性材料之平均粒徑 (D_{50}) 可定義為累積粒徑分布中 50% 的粒徑。例如，根據本發明之實施態樣的以矽為基底的多孔性陽極活性材料之平均粒徑 (D_{50}) 可使用雷射繞射法測量。該雷射繞射法通常可測量從次微米等級至數 mm 之粒

徑，且可獲得高度可重複及高解析度結果。

[0047] 在平均粒徑 (D_{50}) 大於 $50\ \mu\text{m}$ 之情況下，即使孔係包括在粒子內部亦難以獲得均勻體積膨脹，因此壽命特徵會惡化。在平均粒徑 (D_{50}) 小於 $100\ \text{nm}$ 之情況下，由於粒徑過小，無法實現使用黏合劑及導電劑之均勻電極構造。

[0048] 圖 2 為圖示根據本發明實施態樣之包含具有 $\langle 111 \rangle$ 之軸向的結晶矽粒子之以矽為基底的多孔性陽極活性材料之體積膨脹的方向之範例圖。

[0049] 如圖 2 所圖示，由於具有 $\langle 111 \rangle$ 之軸向的結晶矽粒子之孔的所有晶面包括 (110) 平面，當在鋰離子嵌入期間發生鋰化時，體積膨脹可朝孔之晶面的所有方向集中。如此，可最小化體積膨脹。

[0050] 類似地，根據本發明之其他實施態樣，如圖 3 所示，以矽為基底的多孔性陽極活性材料可包括具有 $\langle 110 \rangle$ 之軸向的結晶矽粒子。

[0051] 參考圖 3，關於具有 $\langle 110 \rangle$ 之軸向的結晶矽粒子，體積膨脹可集中於對角線方向（即，相對於 (111) 平面傾斜約 34.5 度之 (110) 平面的方向）。

[0052] 又，如圖 4 所圖示，根據本發明之其他實施態樣，以矽為基底的多孔性陽極活性材料可包括具有 $\langle 100 \rangle$ 之軸向的結晶矽粒子。

[0053] 參考圖 4，關於具有 $\langle 100 \rangle$ 之軸向的結晶矽粒子，體積膨脹可集中於十字形 (+) 方向（即， (110) 平

面之方向)。

[0054] 即，根據本發明之實施態樣，在鋰離子嵌入期間，以矽為基底的多孔性陽極活性材料之體積膨脹可集中於(110)平面。

[0055] 根據本發明之實施態樣，由於使用本發明之陽極活性材料，在鋰離子嵌入期間之體積膨脹係數比使用典型之以矽為基底的陽極活性材料之情況可減少約20%至約80%。

[0056] 根據本發明之實施態樣的以矽為基底的多孔性陽極活性材料之內部孔隙度根據該以矽為基底的多孔性陽極活性材料之總體積計係在5%至90%之範圍，較佳係在20%至70%之範圍，及更佳係在20%至50%之範圍。

[0057] 此處，內部孔隙度係定義如下：

[0058] 內部孔隙度 = 單位質量之孔的體積 / (比體積 + 單位質量之孔的體積)

[0059] 內部孔隙度之測量無特別限制。根據本發明之實施態樣，內部孔隙度可藉由例如 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法或汞 (Hg) 孔隙度測量法測量。

[0060] 在以矽為基底的多孔性陽極活性材料之內部孔隙度小於5%的情況下，無法抑制在充電及放電期間之陽極活性材料的體積膨脹。在以矽為基底的多孔性陽極活性材料之內部孔隙度大於90%的情況下，機械強度會因陽極活性材料中包括的複數個孔而降低，因此在電池之製造程序(漿體混合、塗覆後壓製等)期間，該陽極活性材料可



能會斷裂。

[0061] 根據本發明之實施態樣的以矽為基底的多孔性陽極活性材料之比表面積係在 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍，較佳係在 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍。在比表面積大於 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 之情況下，因該廣大的比表面積之故，而難以控制電解質溶液的副反應。在比表面積小於 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 之情況下，無法形成足夠的孔，因此可能會無法有效容納在鋰二次電池之充電及放電期間的體積膨脹。

[0062] 在根據本發明之實施態樣的以矽為基底的多孔性陽極活性材料中，該複數個孔可另外朝該等孔之 (110) 平面延伸。

[0063] 關於這方面，圖 5 及 6 為圖示在假設包括相同孔的體積之下，根據以矽為基底的多孔性陽極活性材料中之數個孔在 (110) 平面方向之長度對除了該 (110) 平面方向以外之平面方向中的孔之長度的比之體積膨脹的程度 (形式改變) 之示意圖。

[0064] 尤其是，在圖 5 所圖示之以矽為基底的多孔性陽極活性材料中，在該複數個孔在 (110) 平面方向之長度比除了該 (110) 平面方向以外之平面方向 (即，該等孔在 (100) 平面方向之長度) 中的孔之長度相對較小的情況下，由於可確保充分內部空間以供實際膨脹，在相同孔徑及體積下可獲得較大的體積減少效果。

[0065] 反之，如圖 6 所示，在該複數個孔在 (110) 平面方向之長度比除了該 (110) 平面方向以外之平面方

向（即，該等孔在（100）平面方向之長度）中的孔之長度相對較大的情況下，供實際膨脹之空間不足，膨脹最終會發生至 Si 粒子的外部。

[0066] 根據本發明之實施態樣的以矽為基底的多孔性陽極活性材料可另外包括在結晶矽粒子上之碳塗層。

[0067] 根據本發明之實施態樣，由於該結晶矽粒子上之碳塗層係另外包括，故可進一步增強機械性質。如此，即使在輥軋期間，在粒子未斷裂時不只安定地保持粒子形狀，亦可藉由在粒子之外壁上包括具有優異導電性的碳塗層而進一步改善導電性。

[0068] 碳塗層之厚度係在 5 nm 至 100 nm 之範圍，較佳係在 5 nm 至 50 nm 之範圍。在碳塗層之厚度小於 5 nm 之情況下，因碳塗層造成之提高導電性的效果會不足，且在活性材料施加期間與電解質溶液之反應性可能高。如此，初始效率會降低。在碳塗層之厚度大於 100 nm 之情況下，由於該碳塗層之厚度會過度增加而成為鋰離子的移動性之障礙，電阻會提高，且因硬表面造成電極處理困難。

[0069] 又，本發明提供一種製備以矽為基底的多孔性陽極活性材料之方法，其包括以下步驟：（i）將金屬粒子沉積在矽晶圓之表面上；（ii）藉由將該沉積有金屬粒子之矽晶圓的表面浸入蝕刻溶液中來蝕刻該矽晶圓，以在該矽晶圓之表面或在該表面和內部上形成孔；以及（iii）使該形成有孔形成之矽晶圓與金屬移除溶液接觸以移除金



屬粒子，及研磨所獲得之矽晶圓以獲得結晶矽粒子。

[0070] 更詳言之，在製備以矽為基底的多孔性陽極活性材料之方法中，步驟（i）係將金屬粒子沉積在矽晶圓之表面上。

[0071] 在步驟（i）中，沉積金屬粒子之方法可包括各種不同方法，例如基於真空之沉積法及溶液沉積法。基於真空之沉積法係使用高度真空設備的方法，諸如熱蒸發、電子束蒸發及濺鍍。基於真空之沉積法的優點在於可沉積精確厚度之高品質金屬薄膜。在溶液沉積法（諸如電極沉積、無電沉積及自組）中，可藉由電化學還原金屬離子而鍍在矽之表面，或溶解在溶劑中之金屬奈米粒子可固定至矽的表面。溶液沉積法的優點在於比昂貴且複雜之真空沉積法相對簡單及低成本。

[0072] 根據本發明之實施態樣，將含氟溶液與金屬前驅物混合，然後將混合之溶液與矽晶圓接觸以將該金屬前驅物溶液的金屬粒子沉積在該矽晶圓上。

[0073] 在此情況下，該矽晶圓因該含氟溶液之故而發射電子，及該溶液中之金屬離子接收電子而還原及沉積在該矽晶圓的表面上。當該等金屬粒子沉積在該矽晶圓的表面上之後，由於該金屬粒子本身成為觸媒位點而可發生連續沉積。

[0074] 為了使以矽為基底的多孔性陽極活性材料之孔的晶面之至少一個平面根據本發明之實施態樣包括（110）平面，可使用孔之晶面的2個平面為（110）平面

之具有<110>軸向的矽晶圓；孔之晶面的 4 個平面為（110）平面之具有<100>軸向的矽晶圓；或孔之晶面的 6 個平面為（110）平面之具有<111>軸向的矽晶圓作為上述矽晶圓。例如，可使用具有<100>或<111>之軸向的矽晶圓作為上述矽晶圓。可購買及使用商業矽晶圓。

[0075] 可使用選自由氟化氫（HF）、氫氟矽酸（ H_2SiF_6 ）及氟化銨（ NH_4F ）所組成之群組中的至少一者作為含氟溶液。金屬前驅物溶液可包括選自由銀（Ag）、金（Au）、鉑（Pt）及銅（Cu）所組成之群組的至少一種金屬粒子，及可為鹽形式。該鹽之陰離子可包括硝酸（ NO_3^- ）、硫酸（ SO_4^{2-} ）、碘（ I^- ）、過氯酸（ ClO_4^- ）、乙酸（ CH_3COO^- ）或其組合。所形成之孔的直徑可根據金屬粒子之直徑測定，及該等金屬粒子之直徑可在 10 nm 至 20 μm 的範圍。

[0076] 根據本發明之實施態樣，含氟溶液及金屬前驅物溶液可以 10:90 至 90:10 之重量比混合。在所包括之含氟溶液的重量比小於 10 之情況下，沉積在矽晶圓的表面上之金屬粒子的量會相當小，及反應速率會非常低，因此會增加製備時間。在所包括之含氟溶液的重量比大於 90 之情況下，金屬粒子在矽晶圓的表面上之沉積速率會非常迅速，因此無法在矽晶圓上沉積均勻而小尺寸金屬粒子。

[0077] 又，沉積在矽晶圓上之金屬粒子的量可根據含氟溶液之濃度及該矽晶圓的表面與金屬前驅物溶液之接觸時間予以控制。經接觸的矽晶圓之數量以 100 重量份該含

氟溶液和該金屬前驅物溶液的混合溶液計可在 0.001 重量份至 50 重量份範圍內。

[0078] 根據本發明之實施態樣，步驟 (ii) 係藉由將沉積有金屬粒子之矽晶圓浸入蝕刻溶液來蝕刻該矽晶圓，以在該矽晶圓之表面或表面和內部上形成孔。經由上述蝕刻程序形成奈米孔、中孔及大孔。

[0079] 矽晶圓之蝕刻可如下進行。例如，金屬粒子藉由被 H_2O_2 氧化而成為金屬離子，該矽晶圓持續地溶解，且將電子轉移至介於矽晶圓與金屬粒子之間的界面之金屬粒子，且發生從沉積在該矽晶圓之表面上的金屬離子氧化而成之上述金屬離子的還原。因此，與金屬粒子接觸之矽晶圓可持續地蝕刻而至少在其表面上形成蜂巢形多孔性結構，及因該等金屬粒子在該蝕刻期間與蝕刻溶液中之材料金屬粒子有強烈黏聚的傾向，該等金屬粒子之直徑會增加。

[0080] 即，該等金屬粒子可作為模板，及最終蝕刻產物中之孔徑可藉由控制該等金屬粒子的直徑及形狀予以控制。

[0081] HF 溶液與過氧化氫 (H_2O_2) 溶液之混合溶液可用作蝕刻溶液，且所包括之 HF 溶液的量可根據蝕刻程度而改變。然而，HF 溶液及 H_2O_2 溶液可以 10:90 至 90:10 之重量比混合。在此情況下， H_2O_2 之數量在矽中之孔形成中扮演重要角色。

[0082] 又，蝕刻可進行 10 分鐘至 5 小時。在蝕刻進

行少於 10 分鐘之情況下，孔的形成會不明顯。在蝕刻進行超過 5 小時的情況下，矽晶圓過度蝕刻，因此陽極活性材料之機械性質會惡化。

[0083] 在根據本發明之實施態樣的製備以矽為基底的多孔性陽極活性材料之方法中，步驟 (iii) 係使該形成有孔形成之矽晶圓與金屬移除溶液接觸以移除金屬粒子，及研磨所獲得之矽晶圓以獲得結晶矽粒子。

[0084] 所使用之金屬去除溶液可為選自由硝酸 (HNO_3)、硫酸 (H_2SO_4) 及氫氯酸 (HCl) 所組成之群組中的至少一者。

[0085] 研磨例如可使用輥磨機、球磨機 (包括濕式及乾式) 及噴射磨機，且可進行研磨以獲得直徑為 100 nm 至 50 μm 之陽極活性材料。

[0086] 又，根據本發明之實施態樣的製備以矽為基底的多孔性陽極活性材料之方法，在步驟 (iii) 之後，該方法可另外包括藉由混合該等結晶矽粒子與碳前驅物然後進行熱處理而以碳塗覆該等結晶矽粒子的表面之步驟，如此，該以矽為基底的多孔性陽極活性材料可另外包括在該等結晶矽粒子之表面上的碳塗層。

[0087] 根據本發明之實施態樣，該塗覆可包括使用選自由烴氣、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、乙炔、一氧化碳、丙烷及丙烯所組成之群組的至少一種氣態或液態碳來源之以熱解碳進行的塗覆；或以液態或固態瀝青塗覆。

[0088] 又，根據本發明之實施態樣的碳塗層可藉由將



碳前驅物分散在溶劑中、將該分散液與結晶矽粒子混合，然後乾燥及進行熱處理而獲得。

[0089] 只要可藉由熱處理來形成碳，可使用任何碳前驅物而無限制，例如可使用瀝青或以烴為基底的材料。以烴為基底的材料之實例可為糠醇或以酚為基底的樹脂。

[0090] 又，例如四氫呋喃（THF）及醇可用作形成碳塗層的溶劑，及該塗覆可藉由在 300℃至 1400℃之熱處理溫度範圍中燒結來進行。

[0091] 本發明亦可提供含以矽為基底的多孔性陽極活性材料之陽極。

[0092] 此外，本發明可提供包括陰極、該陽極、配置於該陰極與該陽極之間的分隔件及溶有鋰鹽之電解質的鋰二次電池，其中該陽極包括以矽為基底的多孔性陽極活性材料。

[0093] 根據本發明之實施態樣的陽極活性材料可藉由混合該以矽為基底的多孔性陽極活性材料與一般使用之陽極活性材料而用於二次電池，而該一般使用之陽極活性材料可為選自由石墨、軟質碳、硬質碳及鋰鈦氧化物所組成之群組中的至少一者。

[0094] 所製備之陽極活性材料可藉由本技術中之一般方法而用以製備陽極。例如，根據本發明之實施態樣的陽極活性材料係與黏合劑、溶劑及導電劑以及分散劑（若必要的話）混合，並予以攪拌以製備漿體。然後，可以該漿體塗覆電流收集器並壓製以製備陽極。

[0095] 可使用各種種類之黏合劑聚合物作為黏合劑，諸如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-共聚-HEP）、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素（CMC）、澱粉、羥丙基纖維素、再生纖維素、聚乙烯吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯單體（EPDM）、磺化 EPDM、苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）、氟橡膠、聚丙烯酸，及氫係經鋰（Li）、鈉（Na）及鈣（Ca）取代之聚合物或各種共聚物。可使用 N-甲基吡咯啉酮、丙酮或水作為溶劑。

[0096] 只要導電劑具有適當導電性且不會造成電池中的負面化學變化，可使用任何導電劑而無特別限制。例如，導電劑可包括諸如以下之導電材料：石墨，諸如天然及合成石墨；碳黑，諸如乙炔黑、Ketjen Black、槽黑、爐黑、燈黑及熱碳黑；導電纖維，諸如碳纖維及金屬纖維；導電管，諸如奈米碳管；金屬粉末，諸如氟碳化物粉末、鋁粉末及鎳粉末；導電鬚狀物，諸如氧化鋅鬚狀物及鈦酸鉀鬚狀物；導電金屬氧化物，諸如氧化鈦；或聚伸苯衍生物。

[0097] 可使用水基分散劑或有機分散劑（諸如 N-甲基-2-吡咯啉酮）作為分散劑。

[0098] 與陽極之製備相似地，將陰極活性材料、導電劑、黏合劑及溶劑混合以製備漿體，然後可藉由以該漿體直接塗覆金屬電流收集器或藉由將該漿體澆鑄在獨立的支撐體上並將與該支撐體分離之陰極活性材料膜層壓在金屬

碳塗層上來製備陰極。

[0099] 陰極活性材料之實例可為層狀化合物，諸如鋰鈷氧化物 (LiCoO_2)、鋰鎳氧化物 (LiNiO_2)、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_v]\text{O}_2$ (其中 M 為選自由以下所組成之群組中的任一者：鋁 (Al)、鎵 (Ga) 及銦 (In)，或其二或多種元素；且 $0.3 \leq x < 0.1$ ， $0 \leq y$ ， $z \leq 0.5$ ， $0 \leq v \leq 0.1$ ，且 $x+y+z+v=1$)、 $\text{Li}(\text{Li}_a\text{M}_{b-a-b'}\text{M}'_{b'})\text{O}_{2-c}\text{A}_c$ (其中 $0 \leq a \leq 0.2$ ， $0.6 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq b' \leq 0.2$ ，且 $0 \leq c \leq 0.2$ ；M 包括錳 (Mn) 及選自由以下所組成之群組中的至少一者：鎳 (Ni)、鈷 (Co)、鐵 (Fe)、鉻 (Cr)、釩 (V)、銅 (Cu)、鋅 (Zn) 及鈦 (Ti)；M' 為選自由以下所組成之群組中的至少一者：Al、鎂 (Mg) 及硼 (B)；及 A 為選自由以下所組成之群組中的至少一者：磷 (P)、氟 (F)、硫 (S) 及氮 (N))，或經至少一種過渡金屬取代之化合物；鋰錳氧化物，諸如化學式 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (其中 y 為 0 至 0.33)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 及 LiMnO_2 ；鋰銅氧化物 (Li_2CuO_2)；釩之氧化物，諸如 LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 及 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ；以化學式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示之 Ni-位點型鋰鎳氧化物 (其中 M 為 Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B 或 Ga，且 y 為 0.01 至 0.3)；以化學式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示之鋰錳錯合物氧化物。(其中 M 為 Co、Ni、Fe、Cr、Zn 或鉭 (Ta)，且 y 為 0.01 至 0.1) 或 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (其中 M 為 Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn)；一部分鋰 (Li) 係經鹼土金屬離子取代之 LiMn_2O_4 ；二硫化物化合物；及由 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 形成的錯合

物氧化物。然而，陰極活性材料不局限於此。

[0100] 使用典型的多孔性聚合物膜作為典型的分隔件，例如從以聚烯烴為底質之聚合物（諸如乙烯同元聚合物、丙烯同元聚合物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物及乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物）所製備的多孔性聚合物膜可單獨使用或為彼此之積層物形式而用作為分隔件。又，可使用典型多孔性不織布（例如由高熔點玻璃纖維或聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成的不織布），以及至少一個表面經陶瓷塗覆之聚合物分隔件基底材料。然而，本發明不局限於此。

[0101] 在本發明之實施態樣中所使用的電解質溶液中，只要是典型上用於二次電池的電解質溶液，可使用可包括作為電解質之鋰鹽而無限制。例如，可使用選自由以下所組成之群組中的一者作為該鋰鹽之陰離子： F^- 、 Cl^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 及 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 。

[0102] 在本發明之實施態樣中所使用的電解質溶液中，只要為通常使用者，可使用包括在該電解質溶液中的有機溶劑而無限制。通常，可使用選自由以下所組成之群組中的任一者：碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基丙酯、碳酸二丙

酯、碳酸氟乙烯酯、二甲亞砷、乙腈、二甲氧乙烷、二乙氧乙烷、碳酸伸乙烯酯、環丁砜、 γ -丁內酯、亞硫酸丙二酯、四氫呋喃、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸異戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯及丁酸乙酯，或其二或多者的混合物。

[0103] 特別是，碳酸乙二酯及碳酸丙二酯（在以碳酸酯為基底的有機溶劑當中的環型碳酸酯）因作為高黏度有機溶劑的高介電常數之故而使鋰鹽良好地解離於電解質中，因此可使用環型碳酸酯。由於當以適當比率混合環型碳酸酯與低黏度低介電常數直鏈碳酸酯（諸如碳酸二甲酯及碳酸二乙酯）時，可製備具有高導電性之電解質，故可使用例如該環型碳酸酯。

[0104] 選擇性地，根據本發明貯存之電解質可另外包括添加劑，諸如典型電解質中所包括的過充抑制劑。

[0105] 將分隔件配置在陰極與陽極之間以形成電極組，將該電極組置入圓柱形電池外殼或稜柱形電池外殼或鋁袋，然後當將電解質注入其中時完成二次電池。又，堆疊電極組及使用電解質溶液浸漬，然後當將所獲得之產物置入電池外殼並密封時，完成鋰二次電池。

[0106] 本發明之鋰二次電池不僅用於用作小型裝置之電源的電池槽，亦可用作包括複數個電池槽之中型及大型電池模組中的單元電池。該中型及大型裝置之較佳實例可為電動車、油電混合車、插電式油電混合車或儲能系統，但該中型及大型裝置不局限於此。

[0107] 下文茲根據特定實施例詳細描述本發明。然而，本發明可以許多不同形式具體化，且不應解釋為局限於本文中所闡述之實施態樣。相反，提供此等實例實施態樣以使得本說明將為透徹且完整的，且將向熟習此項技術者充分傳達本發明概念之範疇。

[0108]

實施例

[0109]

實施例 1：製備孔之晶面的 6 個平面全為 (110) 平面之以矽為基底的多孔性陽極活性材料

[0110]

<步驟 (i)：將金屬粒子沉積在矽晶圓之表面上>

[0111] 將 300 ml 之 10 莫耳%的氟化氫 (HF) 溶液與 300 ml 之 10 mM 的硝酸銀 (AgNO_3) 溶液混合 10 分鐘。將具有<111>之軸向的矽晶圓 (LG Siltron) 添加至該混合 HF 與硝酸銀之溶液，並混合 5 分鐘。然後，過濾該溶液、清洗及乾燥，以將 Ag 沉積在該矽晶圓之表面上。

[0112]

<步驟 (ii)：藉由蝕刻形成孔>

[0113] 將 200 ml 之 5 莫耳%的 HF 溶液與 100 ml 之 1.5 重量%的過氧化氫 (H_2O_2) 溶液混合 10 分鐘。將於步驟 (i) 中獲得之沉積有 Ag 粒子的矽晶圓添加至該混合 HF 與過氧化氫之蝕刻溶液，並混合 30 分鐘。然後過濾該溶液、清洗及乾燥，以在該矽晶圓之表面上及內部形成



孔。

[0114]

<步驟 (iii) : 移除金屬粒子>

[0115] 將 100 ml 之 60 莫耳%的硝酸 (HNO_3) 加熱至 50°C ，然後將在步驟 (ii) 中所獲得之多孔性矽晶圓添加於其中並混合 2 小時。然後，過濾該溶液、清洗及乾燥，以去除 Ag。使用研鉢將該多孔性矽晶圓研磨至適當大小，然後在氬 (Ar) 氣氛中球磨該經研磨之多孔性矽晶圓，最後將該經球磨之多孔性矽晶圓過篩 (625 目篩：篩目尺寸 $20\ \mu\text{m}$) 以製備多孔性矽陽極活性材料。

[0116] 在所製備之多孔性矽陽極活性材料中，孔之晶面的 6 個平面全為 (110) 平面。

[0117]

實施例 2：製備孔之晶面當中的 4 個平面為 (110) 平面之以矽為基底的多孔性陽極活性材料

[0118] 以與實施例 1 相同方式製備以矽為基底的多孔性陽極活性材料，但使用具有 $\langle 100 \rangle$ 軸向之矽晶圓 (LG Siltron) 代替實施例 1 之步驟 (i) 中的具有 $\langle 111 \rangle$ 軸向之矽晶圓。在所製備之多孔性矽陽極活性材料中，孔之晶面當中的 4 個平面為 (110) 平面。

[0119]

實施例 3：製備孔之晶面當中的 2 個平面為 (110) 平面之以矽為基底的多孔性陽極活性材料

[0120] 以與實施例 1 相同方式製備以矽為基底的多孔

性陽極活性材料，但使用具有<110>軸向之矽晶圓（LG Siltron）代替實施例 1 之步驟（i）中的具有<111>軸向之矽晶圓。在所製備之多孔性矽陽極活性材料中，孔之晶面當中的 2 個平面為（110）平面。

[0121]

實施例 4：二次電池之製備

[0122] 以 70:10:20 之重量比混合在實施例 1 中所製備之多孔性矽陽極活性材料、作為導電劑之乙炔黑及作為黏合劑之聚丙烯酸鋰，且將該混合物與 N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑混合以製備漿體。以所製備的漿體塗覆銅電流收集器之一個表面至 30 μm 之厚度、將之乾燥並輥軋。然後，藉由衝壓成預定大小而製備陽極。

[0123] 將根據電解質溶液之總重量計為 10 重量%的碳酸氟乙烯酯添加至包括 1.0 M LiPF_6 及藉由以 30:70 之重量比混合碳酸乙二酯及碳酸二乙酯所製備的有機溶劑之混合溶劑，以製備非水性電解質溶液。

[0124] 使用鋰箔作為相對電極，將聚烯烴分隔件配置於兩個電極之間，然後藉由注入該電解質溶液而製備鈕扣型二次電池。

[0125]

實施例 5 及 6：二次電池之製備

[0126] 以與實施例 4 相同方式分別製備二次電池，但使用實施例 2 及 3 中所製備的陽極活性材料代替實施例 1 中所製備的多孔性矽陽極活性材料。

[0127]

對照實例 1：無孔之矽陽極活性材料的製備

[0128] 使用研鉢將具有<111>之軸向的矽晶圓（LG Siltron）研磨至適當大小，然後在 Ar 氣氛中球磨該經研磨之矽晶圓，最後將該經球磨之矽晶圓過篩（625 目篩：篩目尺寸 20 μm ）以製備無孔之矽陽極活性材料。

[0129]

對照實例 2：二次電池之製備

[0130] 以與實施例 4 相同方式製備二次電池，但使用對照實例 1 中所製備的陽極活性材料代替實施例 1 中所製備的多孔性矽陽極活性材料。

[0131]

實驗實例 1：以矽為基底的多孔性陽極活性材料之形狀及晶體結構的分析

[0132] 進行 X 射線繞射（XRD）分析以研究根據本發明之實施態樣的以矽為基底的多孔性陽極活性材料之形狀及晶體結構。

[0133]

實驗實例 2：壽命特徵及厚度改變率分析

[0134] 進行以下實驗以研究實施例 4 至 6 及對照實例 2 中所製備的二次電池之壽命特徵及厚度改變率。

[0135] 藉由在第一次循環中以 0.1 C 進行充電及放電來測量各電池之壽命特徵，且該等壽命特徵係以在第 49 次循環中之放電容量對第一次循環之放電容量的比來表

示。在第 50 次循環之充電狀態中拆解各電池，並測量電極的厚度。然後，藉由比較上述厚度與第一次循環前之電極的厚度而獲得厚度改變率。

[0136] 下表 1 表示實施例 4 至 6 及對照實例 2 中所製備的二次電池之內部孔隙度、壽命特徵及厚度改變率。

[0137]

[表 1]

實施例	內部孔隙度 (%)	壽命特徵 (%)	厚度改變率 (%)
實施例 4	51	96	75
實施例 5	48	93	89
實施例 6	50	85	142
對照實例 2	0	13	320

[0138] 壽命特徵： $(\text{第 49 次循環中之放電容量} / \text{第一次循環之放電容量}) \times 100$

[0139] 厚度改變率： $(\text{第 50 次循環之充電狀態中的電極厚度} - \text{第一次循環前之電極厚度}) / \text{第一次循環前之電極厚度} \times 100$

[0140] 內部孔隙度 = $\text{單位質量之孔的體積} / (\text{比體積} + \text{單位質量之孔的體積})$

[0141]

(使用 BEL Japan Inc.之 BELSORP (BET 儀器)，使用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法 (即，中孔測量法) 所

計算的值)

[0142] 如表 1 所示，相較於使用無孔之陽極活性材料的對照實例 2 之鋰二次電池，使用根據本發明之孔的晶面之至少一個平面包括 (110) 平面的陽極活性材料之實施例 4 至 6 的鋰二次電池在壽命特徵及厚度改變率方面展現顯著差異。

[0143] 尤其是，關於本發明之實施例 4 至 6 的鋰二次電池，由於多孔性矽陽極活性材料中的孔之晶面的至少一個平面包括 (110) 平面，容許在該二次電池之充電及放電期間所發生的體積膨脹集中在該陽極活性材料之孔中。如此，體積膨脹可有效率地控制至約 25% 或更大。因此，可確認實施例 4 至 6 之厚度改變率明顯低於無孔之對照實例 2 的厚度改變率，從而使壽命特徵改善約 70% 或更多。

工業應用性

[0144] 由於根據本發明實施態樣之以矽為基底的多孔性陽極活性材料可在鋰二次電池充電及放電期間發生的容許體積膨脹集中在孔上而非該陽極活性材料外部，該以矽為基底的多孔性陽極活性材料可藉由有效率控制該改善體積膨脹來改善該鋰二次電池之壽命特徵。

申請專利範圍

- 1.一種以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其包含結晶矽（Si）粒子；及
複數個在該結晶矽粒子之表面或表面和內部上的孔，
其中至少一部分的該複數個孔之晶面中之至少一個平面包含（110）平面。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其中該至少一部分的複數個孔之晶面中之 2 個平面、4 個平面或 6 個平面包含（110）平面。
- 3.如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其中該結晶矽粒子包含具有<110>、<100>或<111>之軸向的矽粒子。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其中該孔之直徑係在 10 nm 至 2 μm 範圍內。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其中該以矽為基底的多孔性陽極活性材料之平均粒徑（ D_{50} ）係在 100 nm 至 50 μm 範圍內。
- 6.如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其中該以矽為基底的多孔性陽極活性材料之比表面積係在 0.5 m^2/g 至 100 m^2/g 範圍內。
- 7.如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其中該以矽為基底的多孔性陽極活性材料之內部孔隙度係在 5%至 90%範圍內。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極

活性材料，其中該以矽為基底的多孔性陽極活性材料的體積在鋰離子嵌入期間朝該等孔之（110）平面的方向膨脹。

9.如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其中該複數個孔另外朝該等孔之（110）平面延伸。

10.如申請專利範圍第 9 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其中該複數個孔在該等孔之（110）平面方向之長度比除了該（110）平面方向以外之平面方向中的孔之長度相對較小。

11.如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其另外包含在該結晶矽粒子上之碳塗層。

12.如申請專利範圍第 11 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料，其中該碳塗層之厚度係在 5 nm 至 100 nm 範圍內。

13.一種製備如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料之方法，該方法包括以下步驟：

（i）將金屬粒子沉積在矽晶圓之表面上；

（ii）藉由將該沉積有金屬粒子之矽晶圓的表面浸入蝕刻溶液中來蝕刻該矽晶圓，以在該矽晶圓之表面或在該表面和內部上形成孔；以及

（iii）使該形成有孔形成之矽晶圓與金屬移除溶液接觸以移除金屬粒子，及研磨所獲得之矽晶圓以獲得結晶矽粒子。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該矽晶圓具有 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 之軸向。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該矽晶圓具有 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 之軸向。

16.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該等金屬粒子之沉積係藉由使含氟溶液與金屬前驅物溶液混合，且使該矽晶圓與該經混合的溶液接觸來進行。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該含氟溶液包含選自由以下所組成之群組中的至少一者：氟化氫（HF）、氫氟矽酸（ H_2SiF_6 ）及氟化銨（ NH_4F ）。

18.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該金屬前驅物溶液包含至少一種選自由以下所組成之群組的金屬粒子：銀、金、鉑及銅。

19.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該含氟溶液及該金屬前驅物溶液係以 10:90 至 90:10 之重量比混合。

20.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該經接觸的矽晶圓之數量以 100 重量份該含氟溶液和該金屬前驅物溶液的混合溶液計在 0.001 重量份至 50 重量份範圍內。

21.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該蝕刻溶液為 HF 溶液和過氧化氫（ H_2O_2 ）溶液之混合溶液。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該 HF 溶液及該 H_2O_2 溶液係以 10:90 至 90:10 之重量比混合。

23.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該蝕刻係進行 10 分鐘至 5 小時。

24.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該金屬移除溶液包含選自由以下所組成之群組中的至少一者：硝酸、硫酸及氫氯酸。

25.如申請專利範圍第 14 項之方法，其另外包括在步驟（iii）之後，藉由混合該等結晶矽粒子與碳前驅物以及進行熱處理而以碳塗覆該等結晶矽粒子的表面之步驟。

26.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該碳前驅物包含瀝青或以烴為基底的材料。

27.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該熱處理係在 300°C 至 1400°C 之溫度範圍中進行。

28.一種陽極，其包含如申請專利範圍第 1 項之以矽為基底的多孔性陽極活性材料。

29.一種鋰二次電池，其包含：

陰極；

陽極；

介於該陰極與該陽極之間的分隔件；及

溶有鋰鹽之電解質，

其中該陽極為如申請專利範圍第 28 項之陽極。

圖 式

圖 1

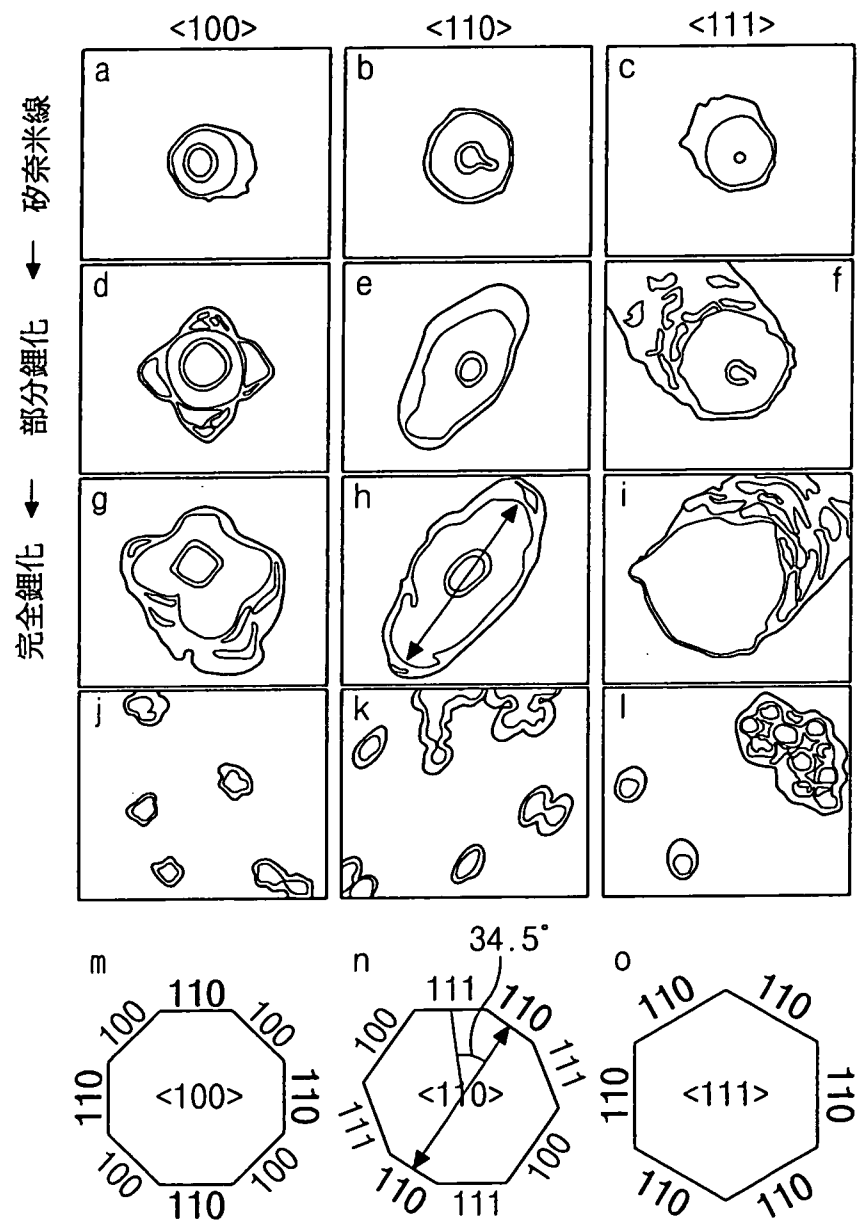


圖 2

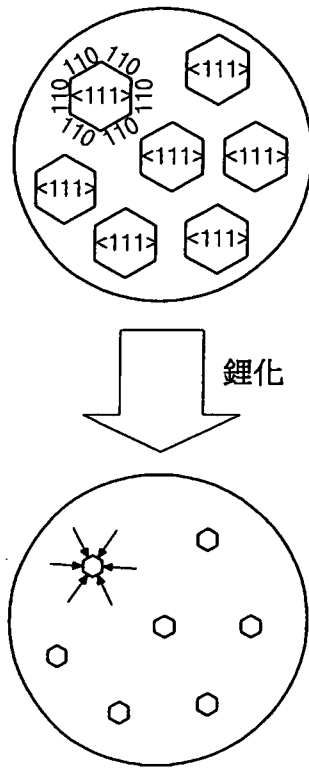


圖 3

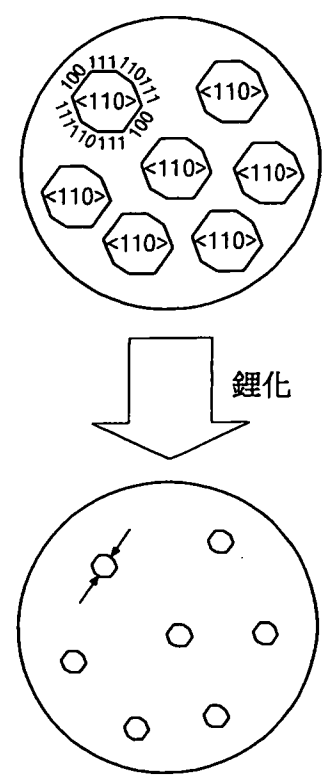


圖 4

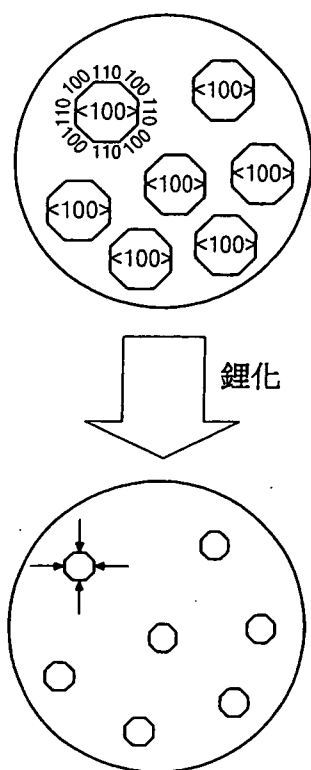


圖 5

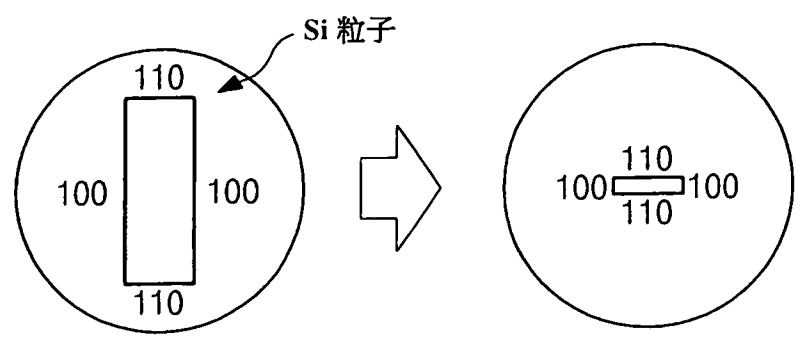


圖 6

