



(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 I830242 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：111119913

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl. : H01M4/36 (2006.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2021/05/27 美國

63/193,983

2022/02/25 美國

63/314,032

(71)申請人：泛亞應用科技股份有限公司 (中華民國) SINO APPLIED TECHNOLOGY TAIWAN CO., LTD. (TW)

桃園市中壢區合江二路 7 號

(72)發明人：楊智偉 YANG, CHIH WEI (TW)

(74)代理人：周欣嫻

(56)參考文獻：

TW 200607144A

CN 111384378A

US 2013/0264190A1

US 2016/0093879A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：16 共 43 頁

(54)名稱

陽極活性物質、其製備方法以及基於所述陽極活性物質製成的鋰二次電池

(57)摘要

本發明實施例提出一種用於二次電池的陽極活性物質，其包括複合材料。所述複合材料包含有矽粒子、陶瓷材料以及導電碳的複合材料，其中所述陶瓷材料形成於所述矽粒子的表面至少部分區域上，並且所述導電碳形成於所述陶瓷材料上以覆蓋所述矽粒子和所述陶瓷材料。此外，陽極活性物質的製備方法以及基於所述陽極活性物質製成的鋰二次電池也在本揭露中提出。

An anode active substance for a secondary battery is provided in the embodiments of the present invention. The anode active substance includes a composite material including a silicon particle, a ceramic material, and conductive carbon, in which the ceramic material is formed on at least part of a surface of the silicon particle, and the conductive carbon is formed on the ceramic material to cover the silicon particle and the ceramic material. In addition, a method for manufacturing the anode active substance and a lithium secondary battery manufactured based on the anode active substance are also provided.

指定代表圖：

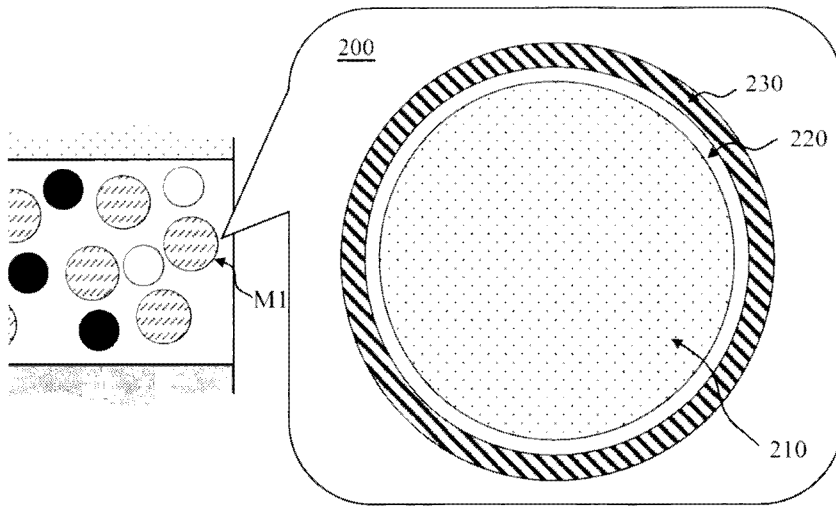


圖3

符號簡單說明：

200:複合材料

210:矽粒子

220:陶瓷材料

230:導電碳

M1:陽極活性物質

【發明摘要】

【中文發明名稱】 陽極活性物質、其製備方法以及基於所述陽極活性物質製成的鋰二次電池

【英文發明名稱】 ANODE ACTIVE SUBSTANCE, METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY MANUFACTURED BASED ON ANODE ACTIVE SUBSTANCE

【中文】

本發明實施例提出一種用於二次電池的陽極活性物質，其包括複合材料。所述複合材料包含有矽粒子、陶瓷材料以及導電碳的複合材料，其中所述陶瓷材料形成於所述矽粒子的表面至少部分區域上，並且所述導電碳形成於所述陶瓷材料上以覆蓋所述矽粒子和所述陶瓷材料。此外，陽極活性物質的製備方法以及基於所述陽極活性物質製成的鋰二次電池也在本揭露中提出。

【英文】

An anode active substance for a secondary battery is provided in the embodiments of the present invention. The anode active substance includes a composite material including a silicon particle, a ceramic material, and conductive carbon, in which the ceramic material is formed on at least part of a surface of the silicon particle, and the conductive carbon is formed on the ceramic material to cover the silicon particle and the ceramic material. In addition, a method for manufacturing the anode active substance and a lithium secondary battery manufactured based on the anode active substance are also provided.

【指定代表圖】 圖3

【代表圖之符號簡單說明】

200：複合材料

210：矽粒子

220：陶瓷材料

230：導電碳

M1：陽極活性物質

【發明說明書】

【中文發明名稱】 陽極活性物質、其製備方法以及基於所述陽極活性物質製成的鋰二次電池

【英文發明名稱】 ANODE ACTIVE SUBSTANCE, METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY MANUFACTURED BASED ON ANODE ACTIVE SUBSTANCE

【技術領域】

【0001】 本揭露是關於一種電極材料及其製備方法，特別是有關於陽極活性物質、其製備方法以及基於所述陽極活性物質製成的鋰二次電池。

【先前技術】

【0002】 人造石墨及天然石墨為目前鋰電池常用的陽極 (anode；也可稱為負極) 材料，目前商業化石墨陽極電容量發揮接近其理論電容量 (372mAh/g)，所以爲了要提高電池能量密度，尋找更高電容量的材料是下一個主要的關鍵。

【0003】 矽基材陽極為下一階段主要的一個方向。矽的理論電容量高達 4200mAh/g，是目前石墨陽極材料的十倍以上，矽儲量豐富，且成本低廉，是最具潛力的下一代鋰離子電池陽極材料的最佳候選材料。但由於矽在充放電過程中與鋰嵌入嵌出時，會形成數個不同比例的晶相，造成嚴重的體積效應，在充電過程中膨脹率可達 300% (而原石墨陽極僅只16%)，放電時體積收縮，反覆的體積變化，容易引致矽顆粒破裂、材料粉化、極片脫落等問題，導致循環性能較差。

【0004】此外，由於在膨脹過程中容易導致陽極表面的固體電解質介面膜 (solid electrolyte interphase film, SEI 膜) 破碎，而在放電過程中 SEI 膜重新形成，因此矽表面的 SEI 膜始終處於破壞-重構的動態過程中，最終導致 SEI 膜厚度持續增加，界面阻抗升高，活性物質消耗，致使容量衰減，庫侖效率 (coulombic efficiency) 較差。由於矽材料特性會在充放電過程中產生嚴重的體積效應，並且也會造成電池的循環性能及首次庫侖效率較差，因此在實際應用上有其商用化難度。

【發明內容】

【0005】本揭露提出了一種新的陽極活性物質、其製備方法以及基於所述陽極活性物質製成的鋰二次電池，以解決先前技術中提到的問題。

【0006】本揭露提供一種用於二次電池的陽極活性物質，其包括複合材料。所述複合材料包含有矽粒子、陶瓷材料以及導電碳的複合材料，其中所述陶瓷材料形成於所述矽粒子的表面至少部分區域上，並且所述導電碳形成於所述陶瓷材料上以覆蓋所述矽粒子和所述陶瓷材料。

【0007】在一些實施方式中，所述陶瓷材料包括碳化矽 (SiC)。

【0008】在一些實施方式中，所述陶瓷材料包括由矽、鋁、氧及氮合成的化合物。

【0009】在一些實施方式中，所述陶瓷材料的化學式為 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ ，其中，M 為以下任一元素或其化合物：釔 (Yttrium, Y)、鋯 (Zirconium, Zr)、銠 (Rhodium, Rh)、鈀 (Palladium, Pd)、鋰 (Lithium, Li)、鎂 (Magnesium, Mg)、鈣 (Calcium, Ca)、鋇 (Barium, Ba)、鈾 (Cerium, Ce)、釹 (Neodymium, Nd)、鎔 (Europium, Eu)、鐿 (Ytterbium, Yb)， $x=0.01\sim0.5$ ， $m=0.1\sim2$ ， $n=0.1\sim3$ 。

【0010】 在一些實施方式中，所述複合材料為粉末狀，且其二次粒徑介於1~500 μm 之間。

【0011】 在一些實施方式中，所述複合材料的一次粒徑介於5nm~1000nm之間。

【0012】 在一些實施方式中，所述矽粒子包括球狀單元以及線狀單元至少其中之一。

【0013】 在一些實施方式中，所述球狀單元的直徑介於5nm~1000nm之間，且所述線狀單元的直徑介於2nm~40nm之間。

【0014】 在一些實施方式中，所述陶瓷材料的厚度介於0.1~3nm之間。

【0015】 在一些實施方式中，所述導電碳的厚度介於3~10nm之間。

【0016】 在一些實施方式中，所述導電碳具有以下結構其中之一：石墨烯、奈米碳管以及導電碳黑。

【0017】 在一些實施方式中，所述矽粒子在所述複合材料中所占的重量百分比至少為1%。

【0018】 本揭露提供一種鋰二次電池，包括陰極、隔膜以及陽極。所述陰極和所述陽極相對於所述隔膜兩側配置，其中所述陽極包括陽極活性物質，並且所述陽極活性物質包括由矽粒子、陶瓷材料以及導電碳所組成的複合材料。

【0019】 在一些實施方式中，所述陶瓷材料和所述導電碳形成於所述矽粒子的表面至少部分區域上，並且所述陶瓷材料位於所述矽粒子與所述導電碳之間。

【0020】 在一些實施方式中，所述陽極活性物質在所述陽極中所占的重量百分比至少為70%。

【0021】 本揭露提供一種用於二次電池的陽極活性物質，包括通過將矽材料加熱至等離子態後所形成的矽粒子，其中所述矽材料是置於填充有機溶劑的反應腔室中加熱；以及所述有機溶劑在加熱過程中形成在所述矽粒子上的陶瓷材料和導電碳複合層。

【0022】 在一些實施方式中，所述矽材料是通過對反應腔室中的電極施加5kV~20kV的電壓的方式加熱。

【0023】 本揭露提供一種陽極活性物質的製備方法，包括以下步驟：在反應腔室中加入有機溶劑，其中反應腔室內設有多個電極；將矽材料置於反應腔室中以接觸所述有機溶劑；以及對所述多個電極施加電壓，以生成包含有矽粒子、陶瓷材料以及導電碳的複合材料。

【0024】 在一些實施方式中，所述有機溶劑包括醇類化合物。

【0025】 在一些實施方式中，所述有機溶劑更包括鋁化合物。

【0026】 在一些實施方式中，所述矽材料和所述有機溶劑在所述多個電極被施加電壓的過程中生成基於矽、鋁、氧及氮的陶瓷材料。

【0027】 在一些實施方式中，所述有機溶劑更包括助熔劑。

【0028】 在一些實施方式中，所述助熔劑的組成包括以下任一元素或其化合物：鉍、鉛、銻、鈮、鋰、鎂、鈣、鋇、銻、釷、鎢、鎢、鎢。

【0029】 在一些實施方式中，所述有機溶劑更包括分散劑、界面活性劑、三五族元素化合物、導電碳材料以及碳前驅物中至少其中一者。

【0030】 在一些實施方式中，所述有機溶劑更包括聚乙炔吡咯烷酮（polyvinylpyrrolidone，PVP）。

【0031】 在一些實施方式中，所述聚乙炔吡咯烷酮在所述有機溶劑中的重量百分率濃度介於0.01~1%之間。

【0032】 在一些實施方式中，施加於所述多個電極的電壓介於5kV~20kV之間。

【0033】 在一些實施方式中，陽極活性物質的製備方法，更包括：將所述矽材料加工為多個具有條狀結構的矽單元。

【0034】 在一些實施方式中，所述矽材料為摻雜三五族元素的矽材料，並且所述矽單元至少其中之一的電阻值介於0.1~20歐姆之間。

【0035】 在一些實施方式中，所述矽材料為未摻雜三五族元素的矽材料，並且所述矽單元至少其中之一的電阻值介於5000~10000歐姆之間。

【0036】 在一些實施方式中，所述有機溶劑包括醇類化合物以及三五族元素化合物。

【0037】 在一些實施方式中，陽極活性物質的製備方法，更包括：對所述複合材料進行過濾處理；以及對過濾後的所述複合材料進行熱處理。

【0038】 在一些實施方式中，所述熱處理包括以下步驟：在非活性環境下以900~1500°C的加熱溫度加熱所述複合材料，以產生粉末狀的所述複合材料。

【0039】 在一些實施方式中，所述加熱溫度介於900~1200°C。

【0040】 在一些實施方式中，所述加熱溫度介於1200~1500°C。

【0041】 在一些實施方式中，在非活性環境下以900~1500°C的加熱溫度加熱所述泥漿狀的複合材料的時間介於2~5小時之間。

【0042】 在一些實施方式中，所述過濾處理包括以下步驟：使所述複合材料通過篩選裝置；以及對通過所述篩選裝置的複合材料進行離心分離處理，以產生泥漿狀的所述複合材料。

【0043】 在一些實施方式中，陽極活性物質的製備方法，更包括：在進行所述熱處理之前，對過濾後的所述複合材料進行乾燥處理。

【0044】 在一些實施方式中，所述乾燥處理是在真空中以50~100℃的環境溫度進行。

【圖式簡單說明】

【0045】 為了更清楚地說明本申請實施方式或現有技術中的技術方案，下面將對實施方式或現有技術描述中所需要使用的附圖作簡單地介紹，顯而易見地，下面描述中的附圖僅僅是本申請的一些實施方式，對於本領域普通技術人員來講，在不付出創造性勞動的前提下，還可以根據這些附圖獲得其它的附圖；

圖1是本揭露一些實施例的鋰二次電池的配置示意圖；

圖2是本揭露一些實施例的陽極材料層的組成示意圖；

圖3是本揭露一些實施例的陽極活性物質的截面結構示意圖；

圖4和圖5是本揭露一些實施例的陽極活性物質的製備方法的步驟流程示意圖；

圖6是本揭露一些實驗例和對比例有關於電池效能的具體實驗數據；

圖7和圖8是根據圖6的實驗例1所製造出的陽極活性物質的穿透式電子顯微鏡影像；

圖9是根據圖6的實驗例2所製造出的陽極活性物質的X光繞射儀分析結果；

圖10是根據圖6的實驗例2所製造出的陽極活性物質的掃描式電子顯微鏡影像；

圖11是根據圖6的實驗例7所製造出的陽極活性物質的X光繞射儀分析結果；

圖12和圖13是根據圖6的實驗例11所製造出的陽極活性物質的掃描式電子顯微鏡影像；

圖14和圖15是根據圖6的實驗例12所製造出的陽極活性物質的掃描式電子顯微鏡影像；以及

圖16是本揭露一些實驗例有關於膨脹特性的具體實驗數據。

【實施方式】

【0046】 為使本揭露的特徵和優點能夠更明顯易懂，下面結合附圖對本發明的具體實施例做詳細的說明。以下敘述含有與本揭露中的示例性實施例相關的特定資訊。本揭露中的附圖和其隨附的詳細敘述僅為示例性實施例。然而，本揭露並不局限於此些示例性實施例。本領域技術人員將會想到本揭露的其它變化與實施例。除非另有說明，否則附圖中的相同或對應的元件可由相同或對應的附圖標號指示。此外，本揭露中的附圖與例示通常不是按比例繪製的，且非旨在與實際的相對尺寸相對應。

【0047】 出於一致性和易於理解的目的，在示例性附圖中藉由標號以標示相同特徵（雖在一些示例中並未如此標示）。然而，不同實施方式中的特徵在其它方面可能不同，因此不應狹義地局限於附圖所示的特徵。

【0048】 本揭露的說明書及上述附圖中的術語“第一”、“第二”和“第三”等是用於區別不同物件、區域、階層或步驟，而非用於描述特定順序（申請專利範圍有明確要求者，不在此限）。此外，術語“包括”以及它們任何變形，意圖在於覆蓋不排他的包含。術語“由…組成”是解釋為排他的包含，亦即任何額外的結構配置及/或材料添加都不屬於該術語所覆蓋的範圍，但本領域技術人員應可理解，在實際檢測過程中任何材料都有受到非預期污染或摻雜微量雜質的可能性，惟這些檢測到的微量雜質因不會實質影響該術語所定義的材質、特性及/或結構，因此不屬於所述的額外的結構及/或材料添加，於此合先敘明。

【0049】本揭露所提及的“連接”或“耦接”等用語並非限定物件之間不能有任何間隔物件。亦即，兩物件之間相互連接或耦接可表示兩物件相互直接連接/耦接，或是通過其他物件相互連接/耦接。

【0050】本揭露中所有與具體數值相關的描述中，雖未直接描述，但皆包含有“大約”或“實質上”之意涵，亦即該等具體數值都會涵蓋可能的數值誤差範圍，藉以表彰製程或材料選擇中可能的非預期影響及偏差。所述數值誤差範圍可以包含不顯著改變材料結構、特性、效果的數值變化，例如是0%~10%偏差的範圍，此誤差範圍對於本領域具有通常知識者為明確的。

【0051】本揭露所提及的空間關係，例如“在…之上”、“在…之下”、“朝上”、“朝下”、“在…左側”、“在…右側”等，皆是基於圖式所呈現的相對位置進行的示例性說明，並非用以限定實際材料結構的配置狀態。

【0052】在本揭露中，陽極(anode)和負極(negative electrode)是可以互相替換的用語，並且陰極(cathode)和正極(positive electrode)是可以互相替換的用語。

【0053】圖1是本揭露一些實施例的鋰二次電池的配置示意圖。請參照圖1，本實施例的鋰二次電池10包括陰極11、隔膜12以及陽極13，其中陰極11包括陰極材料層110以及陰極集流體111(cathode current collector)，並且陽極13包括陽極材料層130以及陽極集流體131(anode current collector)。陰極11和陽極13配置於隔膜12的兩側。更具體地說，陰極材料層110配置在陰極集流體111和隔膜12之間(以圖式來看是設置在隔膜12的上側)，並且陽極材料層130配置在陽極集流體131和隔膜12之間(以圖式來看是設置在隔膜12的下側)。

【0054】當鋰二次電池10充電時，鋰離子會由陰極材料層110嵌出並經由電解液穿過隔膜12嵌入至陽極材料層130；反之，當鋰二次電池10放電時，鋰離子則是由陽極材料層130嵌出並經由電解液穿過隔膜12嵌入至陰極材料層110，此時因為價數平衡，電子會從陰極集流體111輸出。

【0055】在本實施例中，陰極材料層110可以是基於任何可行的陰極活性物質所形成，本發明不對此加以限制。陽極材料層130主要是基於一或多種的陽極活性物質所形成，並且所述陽極活性物質至少其中一種是利用以奈米矽粒子為基礎的複合材料來實現。

【0056】通過所述以奈米矽粒子為基礎的複合材料來做為鋰二次電池10的陽極活性物質，其可解決矽在充放電過程中的體積效應，並提供較佳的充放電效能及電容量，還可同時提供較佳的抗氧化特性。底下以圖2和圖3來進一步說明陽極材料層130的組成以及所述複合材料的具體結構，圖2是本揭露一些實施例的陽極材料層的組成示意圖，並且圖3是本揭露一些實施例的陽極活性物質的截面結構示意圖。

【0057】請同時參照圖2和圖3，本實施例的陽極材料層130包括陽極活性物質M1，其中陽極活性物質M1是以如圖3所示的複合材料200來實現。詳細而言，複合材料200包含有矽粒子210、陶瓷材料220以及導電碳230，其中陶瓷材料220形成於矽粒子210的表面至少部分區域上，並且導電碳230形成於陶瓷材料220上以覆蓋矽粒子210和陶瓷材料220。換言之，複合材料200中的陶瓷材料220是形成於矽粒子210和導電碳230之間，以依序形成三層結構（即，由內至外依序是矽粒子210、陶瓷材料220以及導電碳230的排列結構）。

【0058】從另一個角度來說，陶瓷材料220和附著於其上的導電碳230可以視為一個整體，此時矽粒子210上可以視為是覆蓋一層包含有導電碳的陶瓷

材料，亦即可視為是兩層結構（即，由內至外依序是矽粒子210以及包含碳層的陶瓷材料）。

【0059】 複合材料200中的矽粒子210的尺寸是奈米級別，其可通過對矽材料加熱至等離子態（即，電漿態）後獲得。所述矽材料可例如是純矽晶圓、N型矽晶圓或P型矽晶圓，本發明不以此為限。矽粒子210的粒徑可例如是介於2nm~1000nm，其具體尺寸範圍可以過改變製程參數來調整。例如，在一些實施例中，矽粒子的粒徑可以是小於150nm，藉以使充放電時的體積效應降低。

【0060】 另外，根據製程條件的不同，矽粒子210可以是球狀單元或線狀單元，其中球狀單元的直徑介於5nm~1000nm之間，並且線狀單元的直徑介於2nm~40nm之間。附帶一提，無論矽粒子210是球狀還是線狀，複合材料200在徑向截面的結構皆會有類似如圖3所示的三層結構。

【0061】 複合材料200中的陶瓷材料220可例如是碳化矽（SiC）或是由矽、鋁、氧及氮合成的化合物，如賽隆（SiAlON）陶瓷。陶瓷材料220形成於矽粒子210的表面，並且其厚度例如是介於0.1~3nm之間，其中陶瓷材料220是矽材料在進行等離子處理時，反應腔室內的有機溶劑被加熱後所形成。通過在矽粒子210上形成陶瓷材料220，可以減少反覆充放鋰二次電池時的陽極膨脹。

【0062】 在陶瓷材料220為碳化矽的實施例中，其結合厚度可例如為0.1~0.5nm。在一些實施例中，附著於矽粒子210上的碳化矽可以通過在對矽材料進行等離子處理時，加入包含有醇類化合物的有機溶劑來獲得。後續實施例會具體說明製備方法。

【0063】 在陶瓷材料220為賽隆陶瓷的實施例中，陶瓷材料220可以是 α -sialon、 β -sialon或O-sialon，其中 β -sialon和O-sialon的化學式分別為

$\text{Si}(6-z)\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}(8-z)$ 和 $\text{Si}(2-z)\text{Al}_z\text{O}(1+z)\text{N}(2-z)$ 。 β -sialon和O-sialon的化學式中的 z 數值範圍如下： $z=0\sim 4.2$ 。

【0064】 α -sialon的化學式可例如為 $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ ，其中M可為以下任一元素或其化合物：

【0065】過渡元素：鈮 Yttrium (Y)、鋯 Zirconium (Zr)、銻 Rhodium (Rh)、鈀 Palladium (Pd)；鹼金族元素：鋰 Lithium (Li)；鹼土族元素：鎂 Magnesium (Mg)、鈣 Calcium (Ca)、鋇 (Barium, Ba)；鑼系元素：鈰 Cerium (Ce)、釹 Neodymium (Nd)、鎔 Europium (Eu)、鐿 Ytterbium (Yb)。 α -sialon的化學式中的 x 、 m 、 n 數值範圍如下： $x=0.01\sim 0.5$ ； $m=0.1\sim 2$ ； $n=0.1\sim 3$ 。在一些實施例中，附著於矽粒子210上的賽隆陶瓷可以通過在對矽材料進行等離子處理時，加入包含有醇類化合物和鋁化合物的有機溶劑來獲得。後續實施例會具體說明製備方法。

【0066】在上述實施例中，不論陶瓷材料220是碳化矽或是賽隆陶瓷，相較於現有的陽極活性物質，都可以有效地抑制膨脹率。另一方面，由於賽隆陶瓷具有高硬度、高韌性、熱膨脹係數低以及抗熱震性佳等特性，因此相較於碳化矽還可進一步地抑制膨脹率。

【0067】根據製程條件的不同，複合材料200中的導電碳230可以石墨烯、奈米碳管或導電碳黑等不同結構呈現並附著於陶瓷材料220上，其中所述導電碳黑可例如是超導碳黑 (Super-P)、乙炔黑 (acetylene black)、科琴黑 (Ketjenblack)、槽法碳黑 (channel black)、爐黑 (furnace black)、燈黑、熱黑、奈米角 (nanohorn) 或氣相沉積碳等，本發明不對此加以限制。在一些實施例中，導電碳230的厚度介於 $3\sim 10\text{nm}$ 之間。通過在陶瓷材料220上形成導電碳230，可以進一步抑制或防止矽粒子210的氧化作用。

【0068】 以上是針對複合材料200的最小單位粒子（即，一次粒子）之各層結構的描述。由此可知複合材料200的最小單位粒子的粒徑大約介於5nm~1000nm之間。在一些實施例中，矽粒子210在複合材料200中所占的重量百分比至少為1%。在此是指矽粒子210在對應的最小單位粒子中所占的重量百分比。

【0069】 在此應注意的是，雖然圖式中是繪示矽粒子210完整地被陶瓷材料220包覆，並且陶瓷材料220完整地被導電碳230包覆，但在實際材料制備的過程中，個別材料晶體形成時可能會有缺陷，進而使得矽粒子210及/或陶瓷材料220僅有部分被外層材料覆蓋。舉例來說，矽粒子210可能會有部分區域僅被導電碳230覆蓋，或是裸露出；陶瓷材料220可能會有部分區域裸露出。換言之，本揭露所定義的複合材料200結構並不限定要內層材料被外層材料完整包覆，僅需要可以觀察到矽粒子210的表面的至少一區域被陶瓷材料220覆蓋，並且該區域的陶瓷材料進一步被導電碳230覆蓋，亦即陶瓷材料220形成於矽粒子210的表面至少部分區域上，並且導電碳230形成於陶瓷材料220上以覆蓋矽粒子210和陶瓷材料220，就屬於本揭露所定義的複合材料200結構的範圍內。

【0070】 在一些實施例中，製備生成的複合材料200的最終型態可以是粉末狀，亦即複合材料200的最小單位粒子之間存在有凝聚力而使複數個最小單位粒子凝聚在一起形成凝聚體，此凝聚體即為粉末顆粒。所述粉末顆粒的粒徑（或稱凝聚體的粒徑）介於1~500 μm 之間。更具體地說，在此實施例中，陽極活性物質M1/複合材料200的粒徑可分為一次粒徑（primary particle size）和二次粒徑（aggregate particle size），其中最小單位粒子的粒徑為陽極活性物質M1/複合材料200的一次粒徑（5nm~1000nm），而所述粉末顆粒/凝聚體的粒徑為陽極活性物質M1/複合材料200的二次粒徑（1~500 μm ）。

【0071】 在一些實施例中，製備生成的複合材料200的最終型態也可以是懸浮在溶液中，亦即複合材料中的個別最小單位粒子間不存在有足以使複數個最小單位粒子凝聚在一起形成凝聚體的凝聚力。因此，陽極活性物質M1/複合材料200的粒徑即是指一次粒徑（5nm~1000nm）。

【0072】 在一些實施例中，陽極材料層130更包括導電材料M2，其中導電材料M2可以是任何具備導電性且同時不會引發電池發生化學變化的材料，例如石墨（包括人造石墨或天然石墨）、導電碳黑、導電性纖維、導電性金屬氧化物或聚苯基衍生物等導電性材料。

【0073】 在一些實施例中，陽極材料層130可更包括用於提高與隔膜12和陽極集流體131之間的結合力的黏合劑（binder）M3。在一些實施例中，陽極材料層130可更包括填充劑（filler）。

【0074】 在一些實施例中，陽極活性物質M1占陽極130重量的重量百分比約為70~80%，導電材料M2占陽極130重量的重量百分比約為10~20%，並且黏合劑M3占陽極130重量的重量百分比約為0~10%。

【0075】 具體而言，通過將矽材料進行奈米化並包覆陶瓷材料220和導電碳230材料增加導電性，進而提升矽材料導電度。藉由奈米化過程，使顆粒尺寸變小而有利於應力釋放，進而使體積效應減弱。因此，以奈米矽為基礎的複合材料200在作為鋰二次電池10的陽極活性物質M1時，在充放電過程中陽極13雖仍會膨脹但不容易破碎，可提升循環性能。同時矽材料可以藉由三五族的元素摻雜，降低原來矽材料的電阻，提升材料的導電度。

【0076】 此外，由於矽材料為一種半導體，藉由不同方式導電碳230包覆，例如包覆石墨烯、奈米碳管、奈米角等可提升矽粒子210導電性，提升倍率性能，防止奈米矽粒子210團聚，完整的導電碳230包覆可減小矽材料與電解液直接接觸，抑制SEI膜過度生長，穩定界面，提升庫侖效率。

【0077】另一方面，通過製程條件的控制，可以複合材料200中的矽粒子210可以形成一維的奈米矽線（即，線狀單元），其中奈米矽線會通過軸向（沿著矽線方向）膨脹，讓應力達到很好的釋放，不會造成奈米矽線的龜裂或破損，因此有效地降低膨脹效應，並且阻止了電極的粉末化。還能避免陽極材料層130從表面剝離造成電池失效，進而延長電池的循環壽命。

【0078】圖4和圖5是本揭露一些實施例的陽極活性物質的製備方法的步驟流程示意圖。請先參照圖4，在本實施例中，陽極活性物質的製備方法包括以下步驟：在反應腔室中加入有機溶劑，其中反應腔室內設有多個電極（步驟S110）；將矽材料置於反應腔室中以接觸所述有機溶劑（步驟S120）；以及對所述多個電極施加電壓，以生成包含有矽粒子（如210）、陶瓷材料（如220）以及導電碳的複合材料（如230）（步驟S130）。

【0079】在步驟S110中，根據陽極活性物質的目標生成結構，加入反應腔室中的有機溶劑可以是醇類化合物溶劑（如甲醇、乙醇、異丙醇 IPA）、包含醇類化合物和鋁化合物的混合有機溶劑，或包含醇類化合物、鋁化合物和助熔劑的混合有機溶劑。所述鋁化合物可例如為氯化鋁、硫酸鋁、硝酸鋁等。在一些實施例中，所述助熔劑的組成包括以下任一元素或其化合物：鉍、鉛、銻、鈮、鋇、鋰、鎂、鈣、鋇、銻、鉍、鎢、鎢。舉例來說，助熔劑可例如為硝酸鉍、硝酸鋇、氫氧化鋰等。

【0080】除此之外，有機溶劑中還可包含有分散劑、界面活性劑、三五族元素化合物、導電碳材料或碳前驅物。

【0081】所述分散劑例如是聚乙烯吡咯烷酮（polyvinylpyrrolidone，PVP），其可用以防止生成的奈米矽複合材料凝聚與沉澱。在一些實施例中，PVP在有機溶劑中的重量百分率濃度介於0.01~1%之間。在一些實施例中，PVP在有機溶劑中的重量百分率濃度為0.01~0.7%時會有較佳的效果。

【0082】所述三五族元素化合物可例如是硼酸、磷酸等。在一些實施例中，三五族元素化合物在有機溶劑中的重量百分率濃度介於0.001%~5%之間。通過添加三五族元素化合物，可以在反應過程當中，針對陽極奈米矽離子進行改質，以降低材料電阻，進而增加鋰二次電池的電容量。

【0083】所述導電碳材料可以是與前述導電碳230相同的材料。所述碳前驅物可以是以氣態的方式通入反應腔室以與有機溶劑混合，其中碳前驅氣體可更進一步控制碳層生成型態，如石墨烯、奈米碳管等高比面積之碳包覆，形成超高導電碳、碳化矽薄層、矽材料之複合。

【0084】在步驟S120中，用於製備陽極活性物質的矽材料可以是純矽晶圓、N型矽晶圓或P型矽晶圓。若選用純矽晶圓作為矽材料，則步驟S110中的有機溶劑除了醇類化合物之外，至少會額外添加三五族元素化合物。若選用N型或P型矽晶圓做為矽材料，其三五族元素的摻雜量可以選為重量百分比介於0.001~2%之間。

【0085】在一些實施例中，置於反應腔室的矽材料可以是被加工成為多個具有條狀結構的矽單元。例如是將包含無機物的材料鏈條(Wire)或杆形態，其中所述無機物包括矽、矽粉末、矽與其他金屬的混合粉末、矽無機物混合體、矽合金、矽晶圓及矽工程中廢棄物泥漿其中一或多者，本發明不以此為限。

【0086】在以未摻雜三五族元素的純矽晶圓作為矽材料的實施例中，加工後的矽單元（或稱矽棒）的電阻值介於5000~10000歐姆之間；在以N型或P型矽晶圓作為矽材料的實施例中，矽單元的電阻值介於0.1~20歐姆之間。

【0087】在步驟S130中，施加到電極上的電壓可例如介於5kV~20kV之間，使得電極響應施加的電壓對反應腔室中的矽材料加熱的方式來進行等離子

處理。在等離子處理形成奈米矽粒子的過程中，同時和有機溶劑反應而在矽粒子上生成陶瓷材料和導電碳層。

【0088】在與有機溶劑反應的過程中，會根據有機溶劑的成分不同而決定生成在矽粒子上的陶瓷材料的具體類型。舉例來說，若有機溶劑中僅包含有醇類化合物，則在電極被施加電壓的過程中，矽材料會和有機溶劑反應生成碳化矽作為陶瓷材料；若有機溶劑是包含有醇類化合物和鋁化合物的混合有機溶劑，則在電極被施加電壓的過程中，矽材料會和有機溶劑反應生成基於矽、鋁、氧及氮的賽隆陶瓷。

【0089】從製備流程的角度來看，生成的陽極活性物質可視為是包括通過將矽材料加熱至等離子態後所形成的矽粒子，其中所述矽材料是置於填充有機溶劑的反應腔室中加熱；以及所述有機溶劑在加熱過程中形成在所述矽粒子上的陶瓷材料和導電碳複合層。

【0090】更具體地說，上述步驟S110至S130是將5kV~20kV的電壓通過反應腔室內電極及有機溶劑傳遞到矽材料。更詳細而言，向高電壓充電器的電容器充電能後，連接電極開關會同時放電，使矽材料被加熱後成為等離子狀態，由矽材料的溫度上升提高抵抗率，使得將能源消費集中在矽材料部分，從而最終形成奈米矽粒子。同時瞬間地產生等離子，根據抵抗加熱的氣化與凝縮結合陶瓷材料，並且形成導電碳層。

【0091】基於上述的製備方法來製備陽極活性物質可以獲得具有均勻粉末狀的複合材料，工程簡單。除了有機溶劑、矽及分散劑外，基本不添加化學劑，因此副產物及廢棄物少。此外，由於所述製備方法可在數十微秒內即完成氣化與消滅等離子形成的過程，因此即使初期的高電壓與瞬間的大電流實際投入的能源是矽的氣化能源的2-5倍，仍可大幅地減少生成粒子的能源消耗，並以低廉的費用即可大量生產。再者，由所述製備方法製造出

的奈米矽複合材料的粒子在生成時是分散在有機溶劑內，因此使用簡單且不會排出到大氣中造成污染，製備方法相對乾淨，對環境及人體都不會造成危害。

【0092】底下以圖5來進一步說明上述陽極活性物質的製備方法的詳細步驟流程的實施範例。請參照圖5，本實施例的陽極活性物質的製備方法包括以下步驟流程：在反應腔室中加入有機溶劑（步驟S210）；將矽材料加工為多個具有條狀結構的矽單元（步驟S220）；將矽單元置於反應腔室中以接觸所述有機溶劑（步驟S230）；對反應腔室中的電極施加電壓，以在溶液中生成複合材料（步驟S240）；對所述複合材料進行過濾處理（步驟S250）；對過濾後的所述複合材料進行乾燥處理（步驟S260）；以及對乾燥處理後的所述複合材料進行熱處理，以生成最終為粉末狀的複合材料（步驟S270）。

【0093】具體而言，在經過步驟S210至步驟S240之後，複合材料基本上已經生成，但仍是混和在溶液中。通過後續的步驟S250至S270，可以進一步將複合材料分離出來作為陽極活性物質。

【0094】在一些實施例中，步驟S250可進一步包括以下步驟：使所述複合材料通過篩選裝置，藉以過濾混合有所述複合材料的溶液（步驟S252）；以及對通過所述篩選裝置的複合材料進行離心分離處理，以產生泥漿狀的所述複合材料（步驟S254）。其中，所述篩選裝置可例如是鋼網，但本發明不僅限於此。

【0095】在經過離心處理後，在乾燥處理的步驟S260中，可以是通過以第一溫度對泥漿狀的複合材料進行真空乾燥的方式來進行，其中所述第一溫度可例如是介於50~100℃之間。

【0096】接著，在熱處理的步驟S270中，可以通過在非活性環境下以第二溫度加熱經過真空乾燥後的泥漿的方式來進行，其中所述第二溫度可例如

是介於900~1500°C之間。在一些實施例中，步驟S270的加熱時間可以是介於2~5小時之間。在經過熱處理後，即可分離出粉末狀的複合材料，其中複合材料粉末的粒徑（即，複合材料的二次粒徑）會介於1~500 μm 之間。

【0097】另外，根據加熱溫度的不同，奈米矽粒子可能會形成球狀結構或線狀結構。在一些實施例中，當第二溫度介於900~1200°C時，矽粒子會形成球狀單元；以及當第二溫度介於1200~1500°C時，矽粒子會形成線狀單元。

【0098】在此應注意的是，根據第二溫度的選擇，矽材料在形成奈米矽粒子的過程並不一定會全部生成為球狀單元或線狀單元。當選擇的溫度介於兩溫度範圍之間時，矽材料有可能會生成部分球狀單元以及部分線狀單元。亦即，製備出的矽粒子中可能會同時存在有奈米矽粉和奈米矽線的結構。

【0099】在一些實施例中，乾燥處理的步驟S260可以被省略。換言之，步驟流程可以在對混和有複合材料的溶液進行過濾處理的步驟S250後，直接進行加熱處理的步驟S270。

【0100】圖6是本揭露一些實驗例和對比例有關於電池效能的具體實驗數據。請參照圖6，圖6示出了兩組對比例（對比例1、2）以及十二組的實驗例（實驗例1~12）來說明根據本揭露所教示的陽極活性物質的製備方法確實可以成功獲得具有如前所述的複合材料結構。此外，基於實驗得出的複合材料所製成的鋰二次電池所顯示的特性，也證實了本揭露所提出的複合材料/陽極活性物質相較於現有的以矽材料為基礎的陽極活性物質具有更好的特性表現。

【0101】具體而言，對比例1是信越公司的矽碳陽極活性物質(型號:KSC-1265)組成的硬幣型電池，其中矽不為本揭露所提出之奈米矽複合材料。對比例2是使用無三五族元素參雜之奈米矽材料組成的硬幣型電池。

【0102】另一方面，實驗例1~5是生成碳化矽來做為陶瓷材料的實驗配置，並且實驗例6~12是生成賽隆陶瓷來做為陶瓷材料的實驗配置，其中實驗例6~10的實驗條件是設定為生成奈米矽粉的配置，即將熱處理溫度設定在900~1200℃之間；實驗例11和12的實驗條件是設定為生成奈米矽線的配置，即將熱處理溫度設定在1200~1500℃之間。

【0103】在實驗例1中，等離子反應腔室內有機溶劑包含甲醇，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將N型矽晶圓，以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中N型矽晶棒電阻值為2ohm，並在腔室內通入甲烷作為包覆氣體碳源。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後，用11000rpm離心分離後，獲得奈米矽粒子泥漿。

【0104】泥漿的高溫熱處理在氬氣環境下1100℃下處理2小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料奈米粒子粉末。

【0105】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，聚偏二氟乙烯（Polyvinylidene fluoride，PVDF）黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0106】如圖7和圖8所示，其中圖7和圖8是根據圖6的實驗例1所製造出的陽極活性物質的穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope，TEM)影像，從實驗例1所得到的樣品（即製作成電池負極的極板樣品）的SEM影像可觀察到，經由此製程會形成一均勻的石墨烯包覆，其厚度大約為3~5nm之間。

【0107】在實驗例2中，等離子反應腔室內有機溶劑包含異丙醇(IPA)與奈米碳管，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將P型矽晶圓，以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中P型矽晶棒電阻值為1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後，用11000rpm離心分離後，獲得奈米矽粒子泥漿。

【0108】泥漿的高溫熱處理在氬氣環境下1100°C下處理2小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料奈米粒子粉末。

【0109】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，PVDF黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉末製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0110】如圖9所示，其中圖9是根據圖6的實驗例2所製造出的陽極活性物質的X光繞射儀分析(X-ray diffraction, XRD)結果，從實驗例2的粉末(Modified-Si, M-Si)對比純Si(Baseline-Si, B-Si)之XRD分析結果，可確認在製程當中會產生碳化矽化合物。

【0111】另外如圖10所示，其中圖10是根據圖6的實驗例2所製造出的陽極活性物質的掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)影像，從實驗例2所得到的樣品(即製作成電池負極的極板樣品)的SEM影像可觀察到經由此製程會形成均勻的奈米碳管包覆於矽粒子之間，形成良好的分散。

【0112】在實驗例3中，等離子反應腔室內有機溶劑包含乙醇與氯化鋁，其中氯化鋁在溶劑之固含量為0.01%，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將P型矽晶圓，以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中P型矽晶棒電阻值為1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複

合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後用11000rpm離心分離後獲得奈米矽粒子泥漿。

【0113】泥漿的高溫熱處理在氬氣環境下1100°C下處理5小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料的奈米粒子粉末。

【0114】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，PVDF黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0115】在實驗例4中，等離子反應腔室內有機溶劑包含乙醇與氯化鎵，其中氯化鎵在溶劑之固含量為0.01%，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將P型矽晶圓，以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中P型矽晶棒電阻值為1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後用11000rpm離心分離後獲得奈米矽粒子泥漿。

【0116】泥漿的高溫熱處理在氬氣環境下1100°C下處理5小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料奈米粒子粉末。

【0117】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，PVDF黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0118】在實驗例5中，等離子反應腔室內有機溶劑包含乙醇與磷酸，其中磷酸在溶劑之固含量為0.01%，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將P型矽晶圓，以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中P型矽晶棒電阻值為1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材

料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後用11000rpm離心分離後獲得奈米矽粒子泥漿。

【0119】泥漿的高溫熱處理在氬氣環境下1100°C下處理3小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料奈米粒子粉末。

【0120】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，PVDF黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0121】在實驗例6中，等離子反應腔室內有機溶劑包含乙醇與氯化鋁，其中氯化鋁在溶劑之固含量為0.01%，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將N型矽晶圓，以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中N型矽晶棒電阻值為0.1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後，用11000rpm離心分離後，獲得奈米矽粒子泥漿。

【0122】泥漿的高溫熱處理在氬氣環境下1100°C下處理3小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料的奈米粒子粉末。

【0123】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，超導碳黑(super P)導電材料重量百分比10%，聚偏二氟乙烯(PVDF)黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉末製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0124】在實驗例7中，等離子反應腔室內有機溶劑包含乙醇與硫酸鋁、硝酸鉍，其中硫酸鋁在溶劑之固含量為0.01%，硝酸鉍含量為0.005%，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將P型矽晶圓以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm

間格切斷，製造成矽棒，其中P型矽晶棒電阻值為1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後，用11000rpm離心分離後，獲得奈米矽粒子泥漿。

【0125】泥漿的高溫熱處理在氮氣環境下1100°C下處理3小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料奈米粒子粉末。

【0126】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，PVDF黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉末製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0127】如圖11所示，其中圖11是根據圖6的實驗例7所製造出的陽極活性物質的XRD分析結果，從實驗例7的粉末(Modified-Si)之XRD分析結果可確認在製程當中會產生賽隆陶瓷（Sialon）化合物。

【0128】在實驗例8中，等離子反應腔室內有機溶劑包含乙醇與硫酸鋁，其中硫酸鋁在溶劑之固含量為0.01%，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將P型矽晶圓，以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中P型矽晶棒電阻值為1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後，用11000rpm離心分離後，獲得奈米矽粒子泥漿。

【0129】泥漿的高溫熱處理在氮氣環境下1100°C下處理3小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料的奈米粒子粉末。

【0130】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，PVDF黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉末製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0131】在實驗例9中，等離子反應腔室內有機溶劑包含乙醇與硝酸鋁，其中硝酸鋁在溶劑之固含量為0.01%，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將P型矽晶圓，以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中P型矽晶棒電阻值為1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後，用11000rpm離心分離後，獲得奈米矽粒子泥漿。

【0132】泥漿的高溫熱處理在氮氣環境下1100°C下處理3小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料奈米粒子粉末。

【0133】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，PVDF黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉末製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0134】在實驗例10中，等離子反應腔室內有機溶劑包含乙醇、氯化鋁、氫氧化鋰，其中氯化鋁在溶劑之固含量為0.01%，氫氧化鋰含量為0.005%，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將P型矽晶圓，以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中P型矽晶棒電阻值為1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後，用11000rpm離心分離後，獲得奈米矽粒子泥漿。

【0135】泥漿的高溫熱處理在氮氣環境下1100°C下處理3小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料奈米粒子粉末。

【0136】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，PVDF黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉末製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0137】在實驗例11中，等離子反應腔室內有機溶劑包含乙醇與硫酸鋁、硝酸鉍，其中硫酸鋁在溶劑之固含量為0.05%，硝酸鉍含量為0.01%，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將P型矽晶圓以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中P型矽晶棒電阻值為1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後，用11000rpm離心分離後，獲得奈米矽粒子泥漿。

【0138】泥漿的高溫熱處理在氮氣環境下1300°C下處理3小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料奈米粒子粉末。

【0139】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，PVDF黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉末製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0140】如圖12和圖13所示，其中圖12和圖13是根據圖6的實驗例11所製造出的陽極活性物質的SEM影像，從實驗例11的SEM影像可觀察到合成完畢的奈米矽粉末，除了看到原有的矽粒子外，進一步還可看到有奈米矽線生成。

【0141】在實驗例12中，等離子反應腔室內有機溶劑包含乙醇與硝酸鋁，其中硝酸鋁在溶劑之固含量為0.05%，並安裝不銹鋼材料的一對電極。將P型矽晶圓，以厚度0.8mm、寬度1mm、長度100mm間格切斷，製造成矽棒，其中P型矽晶棒電阻值為1ohm。使用以11kV電壓充電的電容器製造奈米矽複合材料，將所述奈米矽複合材料碳層複合用鋼網過濾後，用11000rpm離心分離後，獲得奈米矽粒子泥漿。

【0142】泥漿的高溫熱處理在氮氣環境下1300°C下處理3小時後進行分解、分散及分級來製造奈米矽複合材料奈米粒子粉末。

【0143】上述奈米矽複合材料係由包含奈米矽粉重量百分比至少5%，混合人造石墨後之陽極活性物質占總陽極重量百分比80%，super P導電材料重量百分比10%，PVDF黏合劑重量百分比10%來製造的陽極，將所述陽極活性物質奈米矽複合材料粉末製造直徑20mm，高度3.2mm的硬幣型電池。

【0144】如圖14和圖15所示，其中圖14和圖15是根據圖6的實驗例12所製造出的陽極活性物質的SEM影像，從實驗例12的SEM影像可觀察到合成完畢的奈米矽粉末，並以SEM的X射線能量散布分析儀 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 分析現狀粉末為矽材料組成，可以確認其為奈米矽線生成。

【0145】由上述各實驗例1~12可知，矽粉在經過改質後所產出的奈米矽複合材料，在導電度、充電容量、放電容量、首次放電效率，以及多次充放電後循環效率，其表現皆優於目前市面上商業化之矽粉 (對比例1)。而與對比例2比較，經由摻雜改質的奈米矽複合材料，不僅粉體導電度有所改善，且其純矽負極充電容量和純矽負極放電容量，分別至少有8%和13%以上的提高。

【0146】圖16是本揭露一些實驗例有關於膨脹特性的具體實驗數據。請參照圖16所揭示的各實驗例數據可知，矽粉在經過改質後所產出的奈米矽複合材料，在陽極的膨脹有進一步的減少，而奈米矽複合材料中若有奈米矽線之生成，則更能進一步降低極板的膨脹率。

【0147】本揭露不限於上述的各實施方式，能夠在請求項所示的範圍內進行各種變更，對於適當組合在不同的實施方式中分別公開的技術手段而得到的實施方式也包含在本揭露的技術範圍內。進一步地，通過組合各實施方式分別公開的技術手段，能夠形成新的技術特徵。

【0148】另外應說明的是，本揭露所提及的任何數值並非用以限定本發明僅能在該指定數值下實現，本領域具有通常知識者可了解，各數值/組成比例皆存在有可容許的誤差，只要不顯著影響各實驗例所欲達成的結果/功能，任何與所揭露之數值範圍近似的皆視為屬於本發明所揭露之範圍。

【符號說明】

【0149】

10：鋰二次電池

11：陰極

110：陰極材料層

111：陰極集流體

12：隔膜

13：陽極

130：陽極材料層

131：陽極集流體

200：複合材料

210：矽粒子

220：陶瓷材料

230：導電碳

M1：陽極活性物質

M2：導電材料

M3：黏合劑

S110~S130、S210~S270：陽極活性物質的製備方法的步驟流程

【發明申請專利範圍】

1. 一種用於二次電池的陽極活性物質，包括：

包含有矽粒子、陶瓷材料以及導電碳的複合材料，其中：

所述陶瓷材料形成於所述矽粒子的表面至少部分區域上，並且所述導電碳形成於所述陶瓷材料上以覆蓋所述矽粒子和所述陶瓷材料，

其中所述陶瓷材料的化學式為 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ ，其中， M 為以下任一元素或其化合物：釔（Yttrium，Y）、鋯（Zirconium，Zr）、銨（Rhodium，Rh）、鈀（Palladium，Pd）、鋰（Lithium，Li）、鎂（Magnesium，Mg）、鈣（Calcium，Ca）、鋇（Barium，Ba）、銻（Cerium，Ce）、釹（Neodymium，Nd）、銣（Europium，Eu）、鐿（Ytterbium，Yb）；以及

其中， $x=0.01\sim0.5$ ， $m=0.1\sim2$ ， $n=0.1\sim3$ 。

2. 如申請專利範圍第1項所述的用於二次電池的陽極活性物質，其中所述複合材料在生成時是通過對浸入在有機溶劑中的矽材料進行等離子處理以獲得覆蓋於所述矽粒子的所述陶瓷材料，所述有機溶劑包含醇類化合物、鋁化合物以及助焊劑。

3. 如申請專利範圍第1項所述的用於二次電池的陽極活性物質，其中所述複合材料為粉末狀，且其二次粒徑介於 $1\sim500\mu m$ 之間。

4. 如申請專利範圍第1項所述的用於二次電池的陽極活性物質，其中所述複合材料的一次粒徑介於 $5nm\sim1000nm$ 之間。

5. 如申請專利範圍第1項所述的用於二次電池的陽極活性物質，其中所述矽粒子包括球狀單元以及線狀單元至少其中之一。

6. 如申請專利範圍第5項所述的用於二次電池的陽極活性物質，其中所述球狀單元的直徑介於5nm~1000nm之間，且所述線狀單元的直徑介於2nm~40nm之間。

7. 如申請專利範圍第6項所述的用於二次電池的陽極活性物質，其中所述陶瓷材料的厚度介於0.1~3nm之間。

8. 如申請專利範圍第7項所述的用於二次電池的陽極活性物質，其中所述導電碳的厚度介於3~10nm之間。

9. 一種鋰二次電池，包括：

陰極；

隔膜；以及

陽極，所述陰極和所述陽極相對於所述隔膜兩側配置，其中所述陽極包括陽極活性物質，並且所述陽極活性物質包括由矽粒子、陶瓷材料以及導電碳所組成的複合材料，

其中，所述陶瓷材料的化學式為 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ ，其中，**M**為以下任一元素或其化合物：釔（Yttrium，Y）、鋯（Zirconium，Zr）、銻（Rhodium，Rh）、鈀（Palladium，Pd）、鋰（Lithium，Li）、鎂（Magnesium，Mg）、鈣（Calcium，Ca）、鋇（Barium，Ba）、銻（Cerium，Ce）、釹（Neodymium，Nd）、銣（Europium，Eu）、鐿（Ytterbium，Yb）；以及

其中， $x=0.01\sim0.5$ ， $m=0.1\sim2$ ， $n=0.1\sim3$ 。

10. 如申請專利範圍第9項所述的鋰二次電池，其中所述陽極活性物質在所述陽極中所占的重量百分比至少為70%。

11. 一種陽極活性物質的製備方法，包括：

在反應腔室中加入有機溶劑，其中反應腔室內設有多個電極，並且所述有機溶劑包含醇類化合物、鋁化合物以及助焊劑；

將矽材料置於反應腔室中以接觸所述有機溶劑；以及

對所述多個電極施加電壓，以生成包含有矽粒子、陶瓷材料以及導電碳的複合材料，

其中，所述陶瓷材料的化學式為 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ ，其中， M 為以下任一元素或其化合物：釔（Yttrium，Y）、鋯（Zirconium，Zr）、銻（Rhodium，Rh）、鈀（Palladium，Pd）、鋰（Lithium，Li）、鎂（Magnesium，Mg）、鈣（Calcium，Ca）、鋇（Barium，Ba）、銻（Cerium，Ce）、釹（Neodymium，Nd）、鎔（Europium，Eu）、鐿（Ytterbium，Yb）；以及

其中， $x=0.01\sim0.5$ ， $m=0.1\sim2$ ， $n=0.1\sim3$ 。

12. 如申請專利範圍第11項所述的陽極活性物質的製備方法，其中所述助熔劑的組成包括以下任一元素或其化合物：釔、鋯、銻、鈀、鋰、鎂、鈣、鋇、銻、釹、鎔、鐿。

13. 如申請專利範圍第11項所述的陽極活性物質的製備方法，更包括：

對所述複合材料進行過濾處理；以及

對過濾後的所述複合材料進行熱處理。

14. 如申請專利範圍第13項所述的陽極活性物質的製備方法，其中所述熱處理包括以下步驟：

在非活性環境下以900~1500°C的加熱溫度加熱所述複合材料，以產生粉末狀的所述複合材料。

15. 如申請專利範圍第14項所述的陽極活性物質的製備方法，其中所述加熱溫度介於1200~1500°C。

【發明圖式】

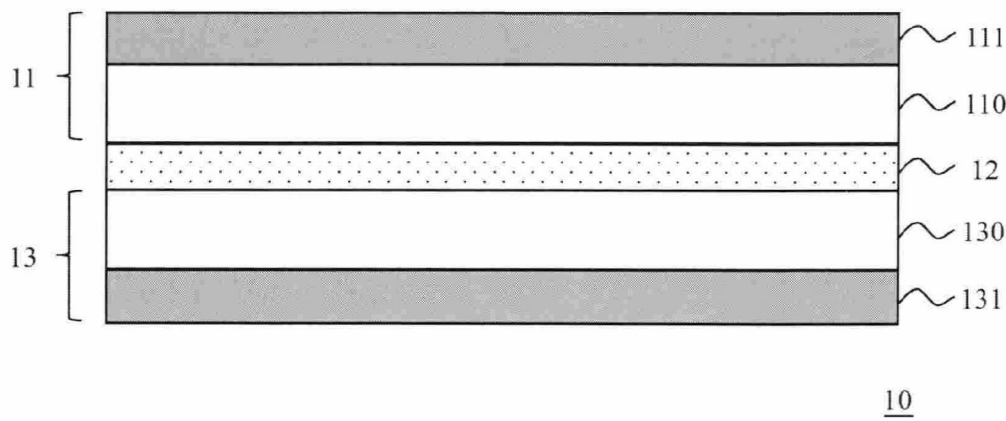


圖1

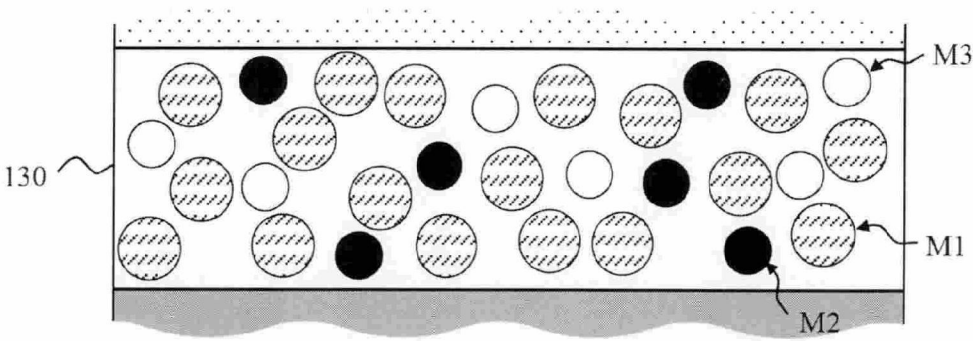


圖2

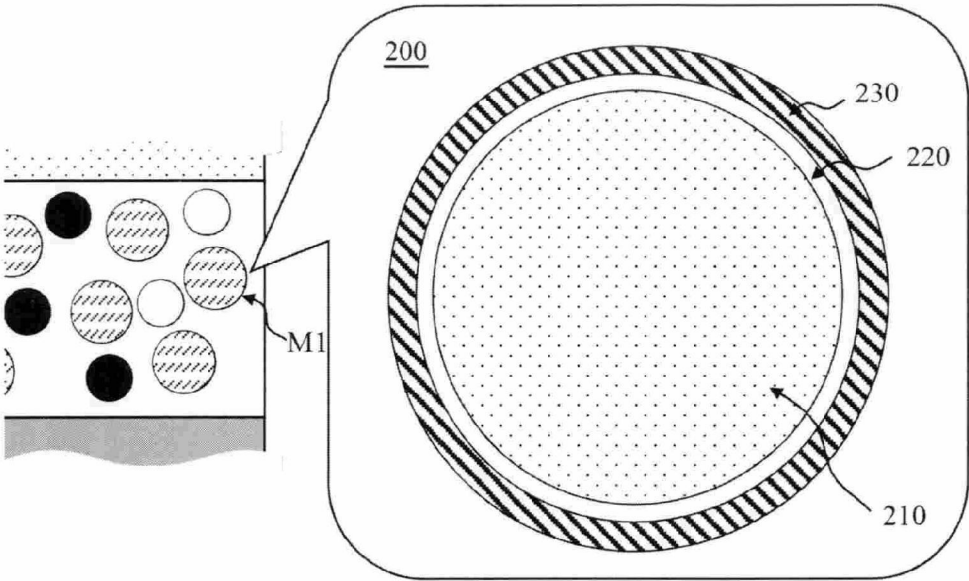


圖3

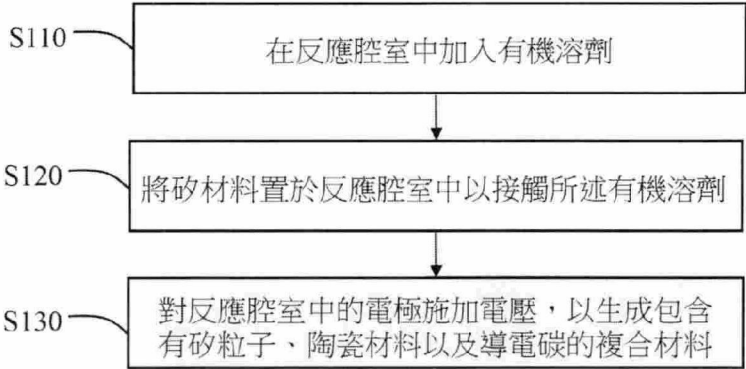


圖4

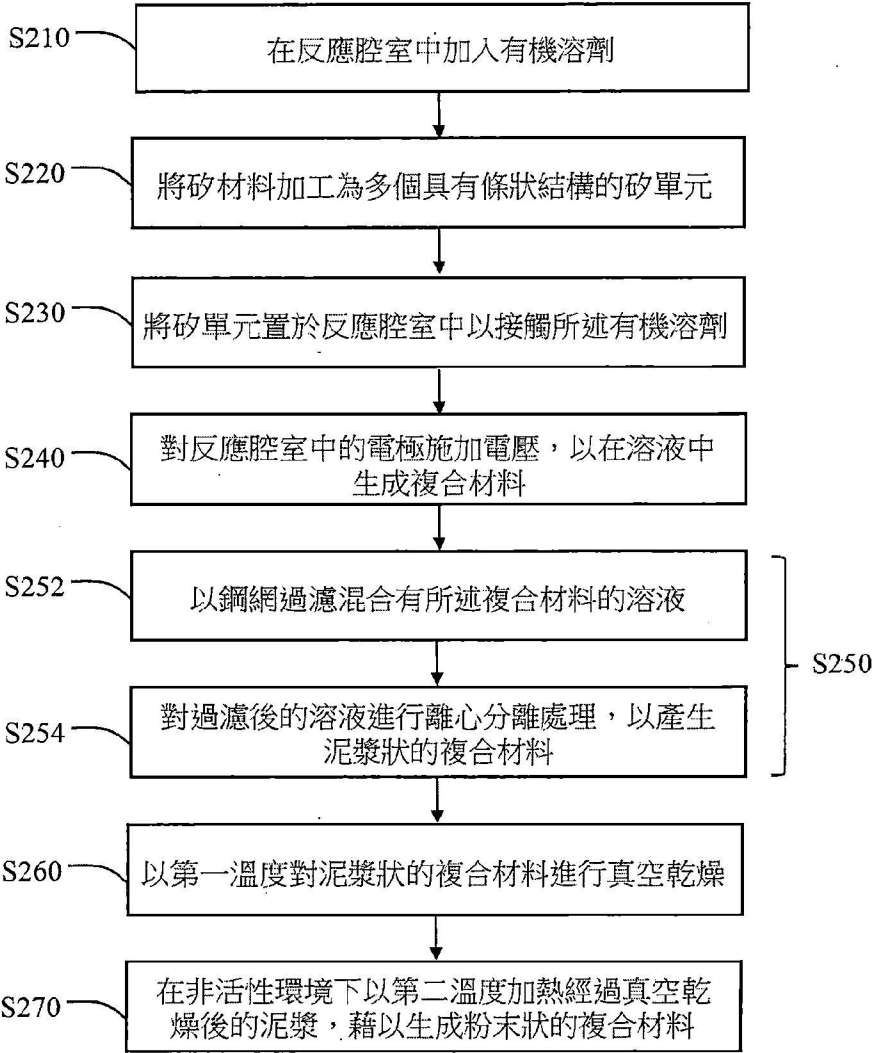


圖5

矽陽極批號	粉末電阻 (10Mpa)	矽碳陽極充 電容量 mAh/g	矽碳陽極放 電容量 mAh/g	純矽陽極充 電容量 mAh/g	純矽陽極放 電容量 mAh/g	0.1庫倫首次 放電效率%	1庫倫第5次 充放電循環 效率	1庫倫第50 次充放電循 環效率
對比例1	630	424.12	403.95	1832.31	1428.96	77.98%	98.11%	90.15%
對比例2	32.65	415.78	402.29	1835.64	1555.98	85.31%	98.90%	98.24%
實驗例1	0.152	471.93	460.38	2788.58	2557.69	91.72%	99.20%	99.60%
實驗例2	0.284	453.61	442.54	2422.20	2200.89	90.87%	99.72%	99.93%
實驗例3	1.235	435.82	424.13	2066.46	1832.54	88.68%	98.1%	99.33%
實驗例4	3.425	435.51	421.58	2060.29	1781.54	86.47%	98.5%	97.60%
實驗例5	0.422	438.52	425.35	2120.43	1857.08	87.58%	98.53%	99.86%
實驗例6	0.824	463.95	450.10	2438.97	2161.90	88.64%	99.74%	99.91%
實驗例7	0.672	478.27	463.38	2725.45	2427.56	89.07%	99.90%	99.87%
實驗例8	0.625	458.06	445.49	2321.25	2069.86	89.17%	99.36%	99.82%
實驗例9	0.887	458.42	445.65	2328.34	2072.92	89.03%	99.07%	99.14%
實驗例10	1.385	441.24	430.90	1984.88	1778.06	89.58%	98.25%	98.89%
實驗例11	0.721	475.35	461.72	2660.89	2380.32	89.40%	99.88%	99.54%
實驗例12	0.890	455.66	442.54	2260.66	2005.92	89.77%	99.87%	99.87%

圖6

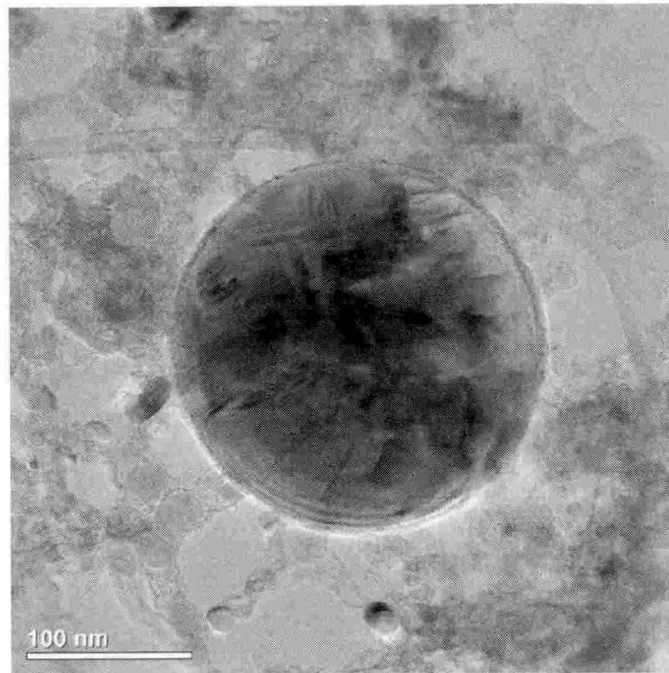


圖7

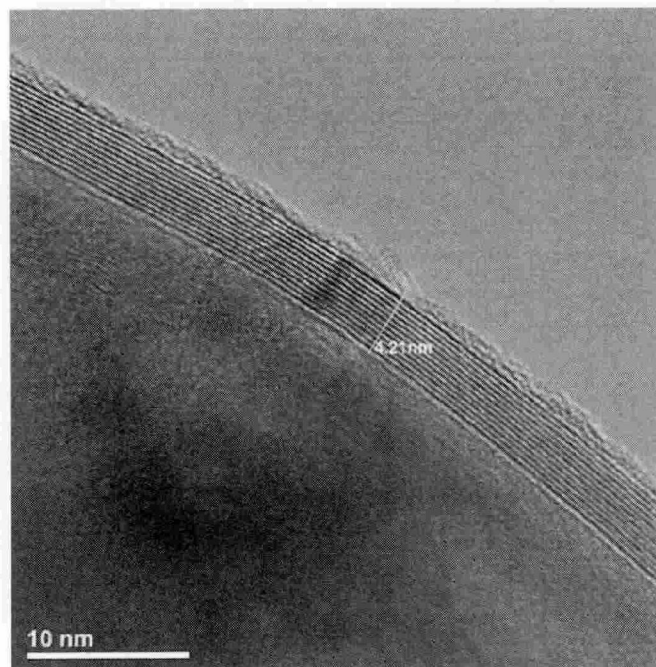


圖8

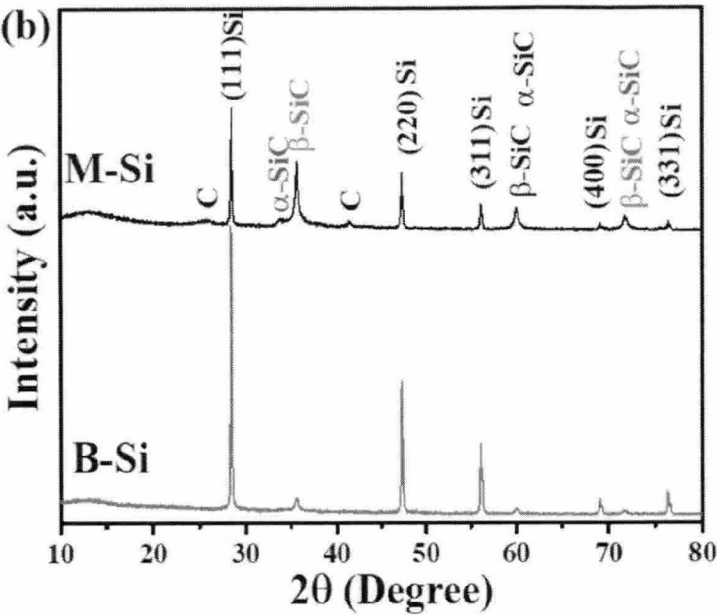


圖9

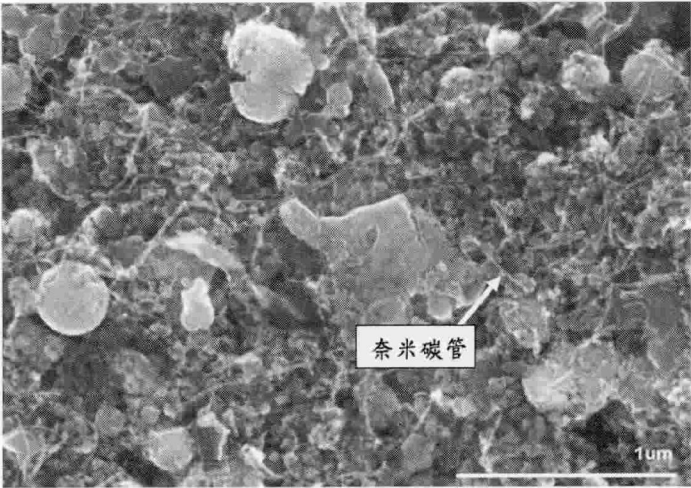


圖10

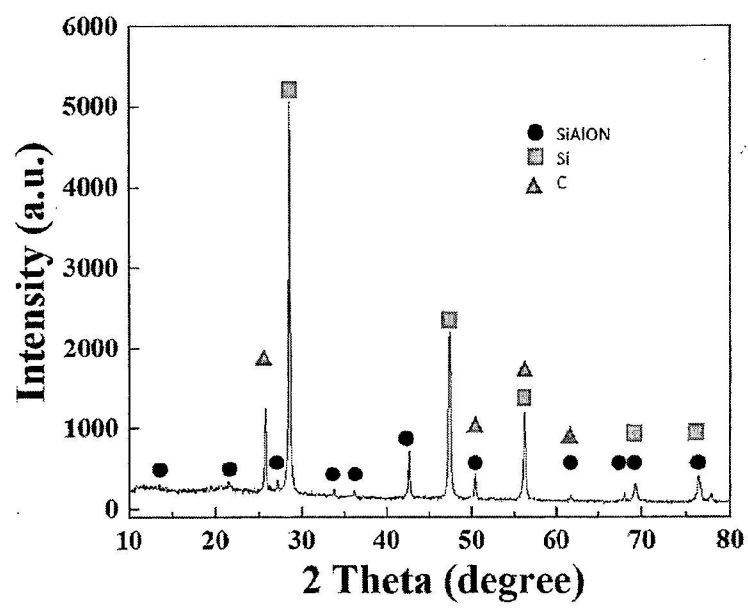


圖11

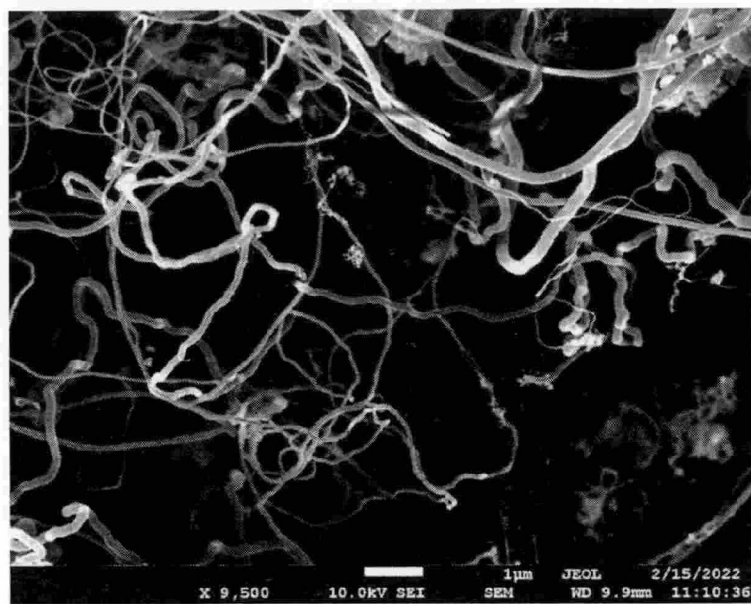


圖 12

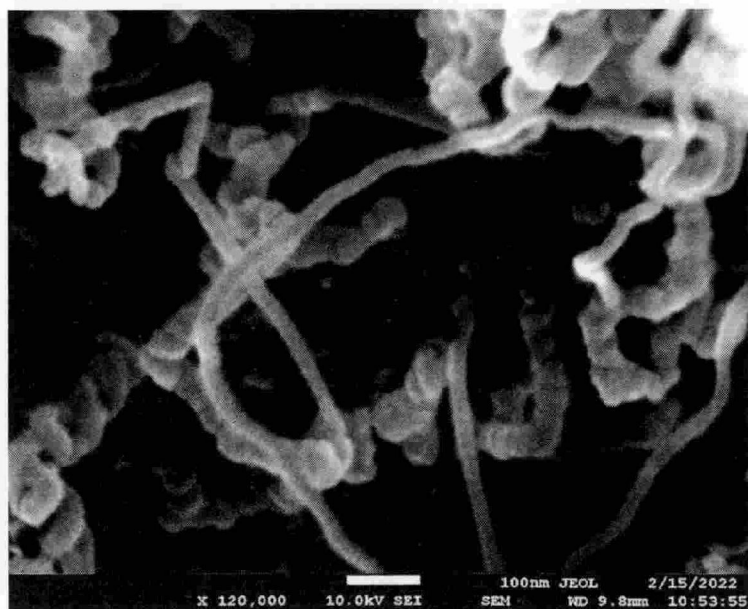


圖 13

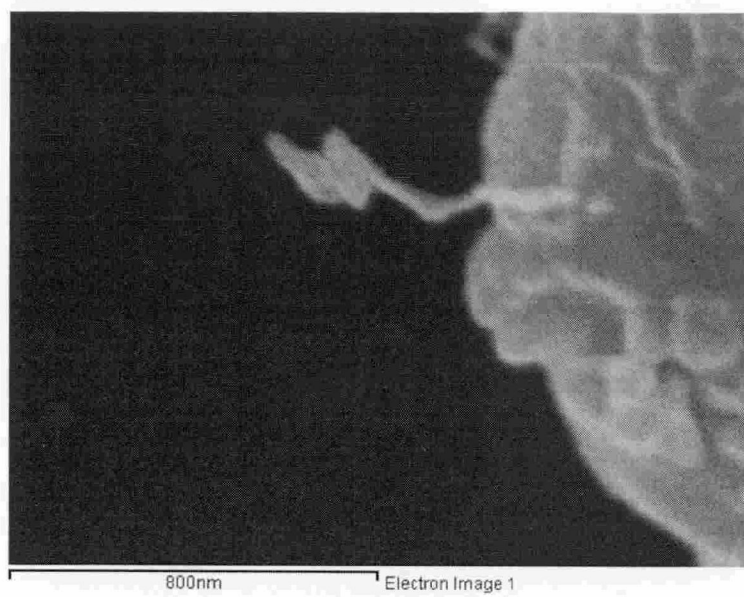


圖 14

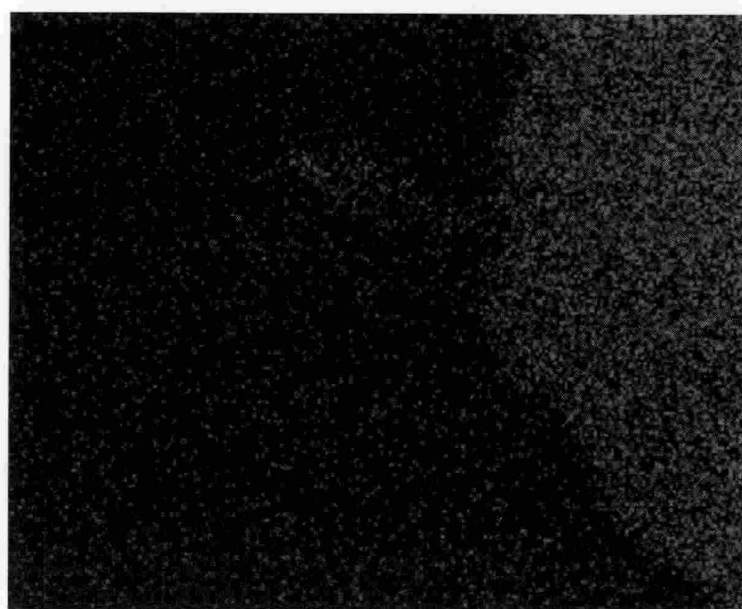


圖 15

矽陽極批號	陽極極板原始厚度(μm)	第1次充電後極板厚度(μm)	第50次充電後極板厚度(μm)	第1次充電後極板厚度增加百分比(%)	第50次充電後極板厚度增加百分比(%)
對比例1	48	53	66	10.6%	38.0%
對比例2	52	69	77	32.0%	48.2%
實驗例7	53	64	75	21.0%	41.8%
實驗例8	51	62	72	22.0%	40.8%
實驗例9	50	62	71	23.0%	42.0%
實驗例10	52	63	73	22.0%	41.0%
實驗例11	53	61	73	15.0%	38.0%
實驗例12	51	58	70	14.0%	37.0%

圖 16