



(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 201712930 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：104131982

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/583 (2010.01)**H01M4/38 (2006.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M4/13 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(71)申請人：蕭鎮能 (中華民國) HSIAO, CHAN NAN (TW)

新北市永和區環河東路 4 段 20 號 4 樓

(72)發明人：劉偉仁 LIU, WEI-JEN (TW)；沈祥榮 SHEN, ALEX S.R. (TW)

(74)代理人：許郁莉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：9 共 22 頁

(54)名稱

碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法

MANUFACTURING METHOD FOR A CARBON-COATED SILICON/SILICON CARBIDE
COMPOSITE ACTIVE MATERIAL FOR LI-ION BATTERIES

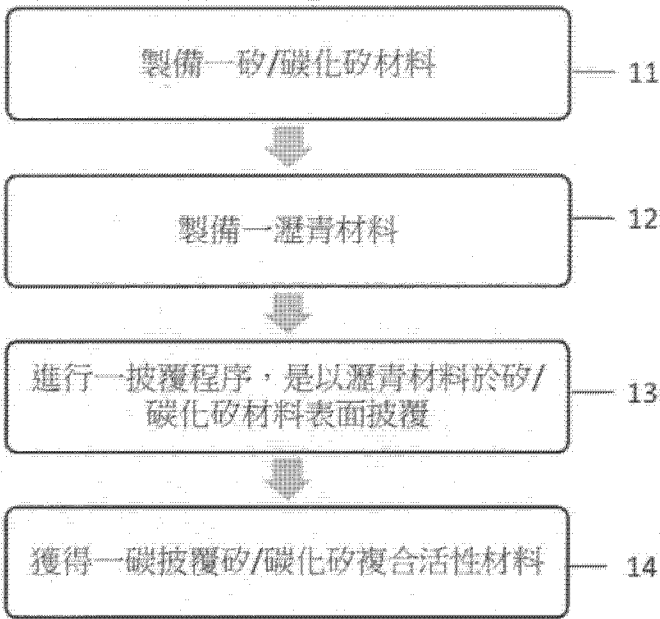
(57)摘要

本發明揭露一種碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，包括：製備矽/碳化矽材料；製備瀝青材料；進行披覆程序，是以瀝青材料於矽/碳化矽材料表面披覆，披覆程序包含加熱程序；以及獲得碳披覆矽/碳化矽複合活性材料。所獲得的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料可作為鋰電池的負極材料。本發明提供從廢料中分離純化矽純度的方法；提供高容量密度、高穩定性之鋰電池用矽複合負極材料及開發低成本高容量之鋰電池負極材料。

The present invention discloses manufacturing method for a carbon-coated silicon/silicon carbide composite active material, comprising: preparing a silicon / silicon carbide material; preparing a bituminous material; processing a coating procedure, based on the bituminous material to the silicon / silicon carbide surface coating, the coating procedure includes a heating process; and obtaining a carbon-coated silicon / silicon carbide composite active material. The carbon-coated silicon / silicon carbide composite active material can be used as lithium battery anode material. The present invention provides a method for a usage of waste silicon, provides high capacity density, stable cycling performance of silicon/silicon carbide composite anode and the development of low cost and high capacity of lithium battery anode material.

指定代表圖：

1



符號簡單說明：
1 . . . 碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法
11~14 . . . 步驟

第1圖



申請日: 104. 9. 30

201712930

【發明摘要】

IPC分類: H01M4/583(2010.01)
H01M4/38(2006.01)
H01M4/62(2006.01)
H01M4/13(2010.01)
H01M10/052(2010.01)

【中文發明名稱】 碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法

【英文發明名稱】 Manufacturing method for a carbon-coated silicon/silicon carbide

composite active material for Li-ion batteries

【中文】

本發明揭露一種碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，包括：製備矽/碳化矽材料；製備瀝青材料；進行披覆程序，是以瀝青材料於矽/碳化矽材料表面披覆，披覆程序包含加熱程序；以及獲得碳披覆矽/碳化矽複合活性材料。所獲得的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料可作為鋰電池的負極材料。本發明提供從廢料中分離純化矽純度的方法；提供高容量密度、高穩定性之鋰電池用矽複合負極材料及開發低成本高容量之鋰電池負極材料。

【英文】

The present invention discloses manufacturing method for a carbon-coated silicon/silicon carbide composite active material, comprising: preparing a silicon / silicon carbide material; preparing a bituminous material; processing a coating procedure, based on the bituminous material to the silicon / silicon carbide surface coating, the coating procedure includes a heating process; and obtaining a carbon-coated silicon / silicon carbide composite active material. The carbon-coated silicon / silicon carbide composite active material can be used as lithium battery anode material. The present invention provides a method for a usage of waste silicon, provides high capacity density, stable cycling performance of silicon/silicon carbide

composite anode and the development of low cost and high capacity of lithium battery anode material.

【指定代表圖】第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

1	碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法
11~14	步驟

【特徵化學式】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法

【英文發明名稱】 Manufacturing method for a carbon-coated silicon/silicon carbide composite active material for Li-ion batteries

【技術領域】

【0001】 本發明為一種矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，特別是關於碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法。

【先前技術】

【0002】 鋰電池發展之初，首先是以鋰金屬為負極，因為鋰的高還原電位使得此系統可提供相當高的電容量（重量能量密度3860 mAh/g，體積能量密度2060 mAh/cm³）。然而在充電過程中，鋰離子會沉積在鋰金屬負極表面，生成樹枝狀結晶。這些樹枝狀的鋰一旦刺穿隔離層，將造成內部短路而使電池有燃燒爆炸之虞，為改善其安全性，SONY開發出以碳材料為負極的第二代鋰離子電池。直至目前為止，市售鋰離子電池仍多以各種碳材料為其負極材料。

【0003】 儘管碳材料的安全性佳，但其理論電容量並不高，因此近年來許多研究都致力於發展具有更高電容量、可取代碳系負極之材料系統。

【0004】 矽擁有高達4200 mAh/g的理論電容量，是現今商業化負極的十倍以上，然而目前矽負極遲遲無法商業化之原因是，當鋰離子與矽形成鋰矽合金相時，密度變小，進而造成體積會膨脹成原本的300~400%，此劇烈的體積膨脹會導致極板的崩解，進而造成循環壽命變差；此外矽的低導電性亦限制其在鋰電池負極之應用。

【0005】為了克服矽負極的兩大缺點，近幾年來有許多研究團隊利用奈米矽、奈米矽棒、矽薄膜或多孔性奈米結構製備出高容量且循環壽命佳之矽複合負極材料，然而不管是利用化學氣相沈積法進行矽薄膜、奈米矽棒或是高能球磨以及化學合成法製備奈米矽顆粒，成本均非常昂貴，無法與現行石墨負極(~15\$/Kg)抗衡。

【0006】因此如何減少矽負極的製造成本及提供高容量密度高穩定性的離電池用矽複合負極材料為業界待解決的問題。

【0007】目前太陽能電池廠的矽晶圓，必須使用碳化矽或鋼琴線進行切割，切割時，奈米級的矽與碳化矽會殘留在切削液(即，廢液)裡面，這些廢料如果能夠透過純化等程序，即可當作鋰電池負極材料的最佳來源。

【發明內容】

【0008】因此，本發明的目的是提供一種碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，其中的矽/碳化矽材料可來自矽晶圓切割時的廢液的純化，因此可有效利用矽晶圓切割的廢液。

【0009】本發明的另一目的是提供一種低成本的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料製備方法。

【0010】本發明的又一目的是提供一種可作為鋰電池負極材料的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法。

【0011】本發明的又一目的是提供一種循環壽命佳、高容量密度、高穩定性的鋰電池負極用的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料。

【0012】基於上述目的，本發明提出一種碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，包括：製備矽/碳化矽材料，是將矽/碳化矽加入第一有機溶劑中並進行第一超音波震盪程序以形成矽/碳化矽材料；提供瀝青材料；進

行披覆程序，將瀝青材料披覆於該矽/碳化矽材料的表面，其中該披覆程序包括：攪拌瀝青材料及該矽/碳化矽材料以形成第一混合物；在惰性環境下對第一混合物進行加熱程序以得到碳披覆矽/碳化矽複合活性材料。

【0013】其中，製備矽/碳化矽材料的方法：進一步包含將矽/碳化矽混合石墨材料並形成矽/碳化矽材料。

【0014】其中，矽/碳化矽材料及石墨材料重量比為4：3、4：4、4：5其中之一。

【0015】其中，加熱程序是以攝氏600到1200度加熱1到24小時。

【0016】其中，製備瀝青材料的方法包含：磨碎瀝青材料；將已磨碎的瀝青材料與第二有機溶劑混合；以及攪拌已磨碎的瀝青材料溶解於第二有機溶劑中。

【0017】其中，披覆程序在進行加熱程序前，進一步包含：對第一混合物進行一第二超音波震盪程序；以及同時攪拌第一混合物並對該混合物進行抽氣過濾。

【0018】一種具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，包含有黏著劑，電解液的添加劑及活性材料，其特徵在於活性材料取自前述方法的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料。

【0019】一種具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，包含有黏著劑，電解液的添加劑及混合活性材料，其特徵在於混合活性材料包含一第一活性材料及一第二活性材料，其中第一活性料取自前述方法的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料。

【0020】其中第二活性材料包含石墨、硬碳、鋰鈦氧或上述混合物。

【0021】其中第一活性材料及第二活性材料的重量比為 1:9 或 2:8。

【0022】其中，黏著劑包含羧甲基纖維素、海藻酸鈉其中之一。

【0023】其中，黏著劑進一步包含一、二價陽離子。

【0024】其中，二價陽離子可為 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sr^{2+} 其中之一。

【0025】其中，電解液的添加劑包含碳酸亞乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、或兩者混合物。

【0026】本發明可提供下列優點：1.矽/碳化矽材料可取自矽晶圓切割時的廢液，達成有效利用廢液的目的；2.低成本的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料製備方法；3.碳披覆矽/碳化矽複合活性材料可製造鋰電池負極；4.鋰電池負極循環壽命佳、高容量密度、高穩定性之特徵。

【圖式簡單說明】

【0027】為了讓本發明之上述和其他目的、特徵、優點與實施例能更明顯易懂，所附圖式之說明如下：

第1圖為本發明之碳披覆矽/碳化矽複合活性材料製備方法的流程圖。

第2圖為本發明之碳披覆矽/碳化矽複合活性材料製備方法的製備瀝青材料的流程圖。

第3圖為本發明之碳披覆矽/碳化矽複合活性材料製備方法的披覆程序流程圖。

第4圖為本發明之碳披覆矽/碳化矽複合活性材料製備方法的實施例1~4之循環壽命圖。

第5圖為本發明之碳披覆矽/碳化矽複合活性材料製備方法的加熱程序對循環壽命的影響圖。

第6圖為本發明之碳披覆矽/碳化矽複合活性材料製備方法的石墨材料的添加步驟對循環壽命的影響圖。

第7圖為本發明之具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極的黏著劑對循環壽命的影響圖。

第8圖為本發明之具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極的電解液的添加劑對循環壽命的影響圖。

第9圖為本發明之具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極的二價陽離子對循環壽命的影響圖。

【實施方式】

【0028】 本發明詳細實施例係在此揭露，然而，必須了解的是，所揭露的實施例僅本發明的示範，而其可實施在其他等效的變換形式。此外，本案所繪製的圖式僅為例示之用，主要為輔助說明本發明的較佳實施例。本發明所要保護的範圍以後附的申請專利範圍為準。

【0029】 本發明為一種碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，包括：製備矽/碳化矽材料；提供瀝青材料；進行披覆程序，其中批覆程序包括：攪拌瀝青材料及矽/碳化矽材料以形成第一混合物；在惰性氣氛環境下對第一混合物進行加熱程序以得到碳披覆矽/碳化矽複合活性材料。所獲得的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料可作為鋰電池的負極材料。本發明可提供高容量密度、高穩定性之鋰電池用矽複合負極材料及開發低成本高容量之鋰電池負極材料。

【0030】 關於前述之技術內容、特點、功效，在以下配合圖式，就本發明之較佳實施例的詳細說明中將可清楚地呈現。

【0031】 首先，請參閱第1圖至第3圖，為本發明之碳披覆矽碳化矽複合活性材料的製備方法1實施的流程圖。其中包含步驟11~步驟14、步驟121~123及步驟131~134，其詳述如下。

【0032】 步驟 11：製備矽/碳化矽材料，是將一矽/碳化矽加入第一有機溶劑，中並進行第一超音波震盪程序，所述第一有機溶劑，具有可溶解瀝青材料的性質，可為丙酮、苯、甲苯、丁酮或其他可溶解瀝青材料的性質有機溶劑，最佳實施方式為丙酮溶劑。而第一超音波震盪程序為 10~30 分鐘，最佳實施方式為 30 分鐘，主要目的為了將矽/碳化矽材料平均分散於第一有機溶劑中。其中的矽/碳化矽材料可來自於經過純化的矽晶圓切割時的廢液，因此本發明可有效利用矽晶圓切割的廢液。在步驟 11 中，可進一步包含添加將矽/碳化矽混合石墨材料之步驟，再將前述矽/碳化矽及石墨加入第一有機溶劑，並進行地一超音波震盪。所述矽/碳化矽材料包含矽/碳化矽及石墨材料，而石墨材料為片狀人工石墨；除此之外，矽/碳化矽及石墨材料的重量比為 4：3、4：4 或 4：5 其中之一，在本發明中，最佳實施的重量比 4：3。

【0033】 步驟12：製備瀝青材料；其包含步驟121~123，步驟121：磨碎瀝青材料；步驟122：將已磨碎的瀝青材料與第二有機溶劑，混合，其中瀝青材料與第二有機溶劑的混合比例為1g/100ml，所述第二有機溶劑，具有可溶解瀝青材料的性質，可為丙酮、苯、甲苯、丁酮或其他可溶解瀝青材料之有機溶劑，最佳實施方式為丙酮溶劑。最佳實施方式為第一有機溶劑及第二有機溶劑採用相同的有機溶劑；以及步驟123：攪拌使已磨碎的將瀝青材料溶解於第二有機溶劑中，攪拌程序於常溫下進行，攪拌速度為100 r.p.m.~2000 r.p.m.，較佳的攪拌速度為100 r.p.m.~600 r.p.m.，最佳的攪拌速度為400r.p.m.，直到瀝青材料完全溶解於第二有機溶劑停止。

【0034】步驟13：進行披覆程序，是將瀝青材料披覆於矽/碳化矽材料的表面，披覆程序包含步驟131~134，其中步驟131：攪拌瀝青材料及矽/碳化矽材料，以形成第一混合物，本步驟是在攪拌的狀態下將瀝青材料與矽/碳化矽材料混合攪拌10~30分中，最佳實施方式為20分鐘，攪拌速度為100 r.p.m.~2000 r.p.m.，較佳的攪拌速度為100 r.p.m.~600 r.p.m.，最佳的攪拌速度為400r.p.m.；步驟132：對第一混合物進行第二超音波震盪程序，其中超音波震盪時間為10~30分中，最佳實施方式為20分鐘；步驟133：同時攪拌第一混合物，並進行抽氣過濾程序；步驟134：進行加熱程序，將步驟133獲得的第一混合物在惰性氣氛環境下進行加熱，加熱溫度為攝氏600到1200度，較佳的加熱溫度為800到1000度，最佳實施方式為攝氏1000度，持續溫度1~24小時，較佳的持續溫度為1~10小時，最佳的持續溫度3小時。

【0035】步驟14：獲得碳披覆矽/碳化矽複合活性材料，是待前述加熱程序結束產物徐冷製室溫後，即可獲得碳披覆矽/碳化矽複合活性材料。

【0036】而根據本發明之碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法1所獲得的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料可作為鋰電池負極的活性材料。而本發明製造的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料由於具有碳披覆，相較無披覆的材料可提供較佳的庫侖效率及電容量維持率，可提高循環壽命表現。

【0037】本發明另外提供一種具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，包含有黏著劑，電解液的添加劑及活性材料，其特徵在於活性材料取自前述碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法1。

【0038】在此，碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法如前所述，在此不多加陳述，要說明的是，黏著劑可為羧甲基纖維素、海藻酸鈉其中之一；其中較佳實施方式是以海藻酸鈉作為黏著劑，可提供較佳的循環壽命表現。而進

一步，在混漿過程中添加二價陽離子也可有助於電池性能在循環壽命的提升；二價陽離子可為 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sr^{2+} 其中之一。較佳實施例為 Ca^{2+} 及 Sr^{2+} 。

【0039】更進一步，電解液的添加劑包含碳酸亞乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯或兩者混合物。較佳實施方式是採用碳酸亞乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯的混合物作為電解液的添加劑，可提供電池較佳的循環壽命表現。

【0040】本發明另外提供一種具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，包含有黏著劑，電解液的添加劑及一混合活性材料，其特徵在於混合活性材料包含至少一第一活性材料及一第二活性材料，其中，第一活性材料取自前述碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法1。

【0041】而第二活性材料包含石墨、硬碳、鋰鈦氧或上述混合物。第一活性材料及第二活性材料的混合重量比1：9或2：8，最佳的實施的重量比為1：9。

【0042】以下為本發明之實施例，實施例1~4為不同瀝青披覆度(以百分比顯示)對循環壽命的影響，其循環壽命顯示於第4圖。

【0043】表一由上到下依序為無披覆樣本、實施例1~4，實施例1為10%碳披覆、實施例2為15%碳披覆、實施例3為20%碳披覆、實施例4為28%碳披覆。而各實施例的第一次充電電容量(1st charge (mAh/g))及第一次放電電容量(1st discharge (mAh/g))及庫侖效率(庫侖效率(Efficiency (%)))結果亦顯示於表一。

【0044】根據表一結果可以得知，無碳披覆的樣本，其第一圈的庫侖效率僅70%，與無披覆樣本相比，實施例1~4的庫侖效率有提升，最低為實施例4，28%披覆樣本，其庫侖效率為79.8%；最高為實施例1，10%披覆樣本，庫侖效率可達到85%。

【0045】而經過100圈循環壽命的測試結果顯示如第4圖，實施例1~4標示分別為Ex.1~Ex.4其結果分別顯示如R1~R4，實施例1~3的實驗結果R1~R3

在經過 100 圈的測試後電容量(Capacity, mAh/g)已降到 200 左右，而最佳的實驗結果為實施例 4 碳披覆量為 28%，經過 100 圈的測試仍在 600 左右，保有 98% 以上的電容量維持率。

【0046】 表一

		1 st charge (mAh/g)	1 st discharge (mAh/g)	庫侖效率 (Efficiency (%))
無披覆樣本	0%	1336	927	70%
實施例1(Ex.1)	10%	1080	918	85%
實施例2(Ex.2)	15%	723	586	81%
實施例3(Ex.3)	20%	759	624	82.2%
實施例4(Ex.4)	28%	710	567	79.8%

【0047】 第5圖，為加熱程序，步驟134的實施影響比較圖，顯示不同加熱溫度對碳披覆矽/碳化矽複合活性物質在循環壽命的影響，採用前述實施例4的 28%碳披覆量，並以溫度攝氏800度、900度、1000度處理樣本，其結果顯示分別如R5、R6、R7。以攝氏1000度處理的樣品，具有較佳的循環壽命表現。

【0048】 第6圖，為步驟11添加片狀石墨的實施影響比較圖，顯示不同片狀石墨的添加對碳披覆矽/碳化矽複合活性物質循環壽命的影響。分別為實施例 5~7，實施例5 的矽/碳化矽:人工石墨為重量比4:3、實施例6的 矽/碳化矽:人工石墨為重量比4:4、實施例7的 矽/碳化矽:人工石墨為重量比4:5。在同樣採用28%碳披覆量及加熱程序的加熱溫度為1000度，持溫3小時的結果，顯示如第6圖，實施例5~7分別標記為Ex.5~Ex.7；實驗結果分別為R8~R10。結果顯示實施例5：矽/碳化矽：人工石墨為重量比為4:3的循環壽命最佳。

【0049】第7圖，為本發明具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，施以不同種類黏著劑之循環壽命的比較。分別為實施例8~9。實施例8為使用羧甲基纖維素當作黏著劑、實施例9為使用海藻酸鈉當作黏著劑。

【0050】實施例8是使用羧甲基纖維素(Carboxymethyl Cellulose)當作黏著劑，具體的配比是62%碳披覆矽/碳化矽複合活性材料、25%人工石墨、5%碳黑、4%羧甲基纖維素、4%丁苯膠乳；實施例9則是以海藻酸鈉(Sodium Alginate)，具體的配比是62%碳披覆矽/碳化矽複合活性材料、25%人工石墨、5%碳黑、8%海藻酸鈉。使用海藻酸鈉的目的在於加強碳披覆矽/碳化矽複合活性材料在充電放電過程的穩定性。其結果顯示如第7圖，實施例8(Ex. 8)的結果為R11、實施例9(Ex. 9)的結果為R12，顯示以海藻酸鈉作為黏著劑的循環壽命表現優於以羧甲基纖維素(Carboxymethyl Cellulose)。

【0051】第8圖，為本發明具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，施以不同種類之電解液的添加劑循環壽命的比較。分別為實施例10~11。實施例10為在電解液中添加3 vol%碳酸亞乙烯酯(VC)、實施例11為在電解液中添加3 vol% VC以及10%氟代碳酸乙烯酯(FEC)。第8圖，實施例10(Ex. 10)的結果為R13、實施例11(Ex. 11)的結果為R14，當以3 vol%的VC當作電解液的添加劑的基礎下在再添加10 vol%的FEC於電解液中，如實施例11，其循環壽命表現優於僅添加3 vol% VC，如實施例10。

【0052】第9圖，為本發明具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，以海藻酸鈉當作黏著劑在混漿過程中加入不同二價陽離子對其循環壽命之比較。分別為實施例12~15。實施例12未添加陽離子、實施例13為添加10% Sr^{2+} 陽離子、實施例14為添加10% Ca^{2+} 陽離子、實施例15為添加10% Mg^{2+} 陽離子。

【0053】 表二顯示各實施例的第一次充電電容量(1st charge (mAh/g))及第一次放電電容量(1st discharge (mAh/g))、庫侖效率(庫倫效率(Efficiency (%)))及第100次放電電容量(After 100th discharge (mAh/g))結果。

【0054】 表二

樣本	1 st charge (mAh/g)	1 st discharge (mAh/g)	Efficiency (%)	After 100 th discharge (mAh/g)
10% SA	1336	927	70%	170
10% Sr ²⁺	1080	918	85%	600
10% Ca ²⁺	723	586	81%	524
10% Mg ²⁺	759	624	82.2%	153

【0055】 其循環壽命顯示如第9圖，實施例12~15分別標記為SA、Sr²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺，其實驗結果分別為R15、R16、R17、R18。結果顯示添加少量的二價陽離子均可提升電池的循環壽命，其中又以Sr²⁺與Ca²⁺添加後的效果較為顯著。

【0056】 另外，實施例12，是將電池負極中的活性物質為混合活性物質，其中混合活性物質中包含第一活性物質及第二活性物質，第一活性物質本發明之碳披覆矽/碳化矽複合活性材料，第二活性物質為石墨，將碳披覆矽/碳化矽複合活性材料與石墨以1:9的重量比混和形成混合活性物質，實施例12的是以上述混合活性物質以不同充放電速率進行全電池測試，正極使用NMC，(測試結果請參閱附件1，結果一到四)，根據全電池測試結果，實施例12可提供電池優異的穩地性，及優良的電池循環壽命。

【0057】 整體來說，本發明之方法無須採用目前常見的化學氣相沈積法進行矽薄膜、奈米矽棒或是高能球磨以及化學合成法製備奈米矽顆粒製備矽/碳化矽，相對於前者成本高且無法與現行石墨負極抗衡，本發明可採用矽晶圓切割

時的廢液純化作為矽/碳化矽來源，因而可降低成本，此外本發明所提供的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料作為鋰電池負極可提供較佳的循環壽命及電池穩定性，可延長電池使用壽命。此外在本發明的具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極中黏著劑、電解液的添加劑、二價陽離子、混合活性物質皆可提供較佳的循環壽命表現。

【0058】 綜上所述，本發明可提供下列優點：1.矽/碳化矽材料可取自矽晶圓切割時的廢液，達成有效利用廢液的目的；2.低成本的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料製備方法；3. 碳披覆矽/碳化矽複合活性材料可製造鋰電池負極；4. 鋰電池負極循環壽命佳、高容量密度、高穩定性之特徵。

【0059】 雖然本發明以前述之較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習所屬技術領域之技術或技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之專利保護範圍須視本說明書所附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0060】

1	碳披覆矽/碳化矽複合活性材料製備方法
11~14、121~123、131~134	步驟
R1~R18	實驗結果

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，包括：

製備一矽/碳化矽材料，是將一矽/碳化矽加入一第一有機溶劑中並進行一第一超音波震盪程序以形成該矽/碳化矽材料；

提供一瀝青材料；

進行一披覆程序，將該瀝青材料披覆於該矽/碳化矽材料的一表面，其中該披覆程序包括：

攪拌該瀝青材料及該矽/碳化矽材料以形成一第一混合物；

在一惰性氣氛環境下對該第一混合物進行一加熱程序以得到一碳披覆矽/碳化矽複合活性材料。

【第2項】 依據申請專利範圍第 1 項所述的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，其中製備該矽/碳化矽材料的方法：進一步包含將該矽/碳化矽混合一石墨材料並形成該矽/碳化矽材料中。

【第3項】 依據申請專利範圍第 2 項所述的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，其中該矽/碳化矽材料及該石墨材料重量比為 4:3、4:4、4:5 其中之一。

【第4項】 依據申請專利範圍第 1 項所述的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，其中該加熱程序是以攝氏 600 到 1200 度加熱 1 到 24 小時。

【第5項】 依據申請專利範圍第 1 項所述的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，其中製備該瀝青材料的方法包含：

磨碎該瀝青材料；

將已磨碎的該瀝青材料與一第二有機溶劑混合；以及

攪拌使已磨碎的該瀝青材料溶解於該第二有機溶劑中。

【第6項】 依據申請專利範圍第 1 項所述的碳披覆矽/碳化矽複合活性材料的製備方法，其中該披覆程序在進行該加熱程序前，進一步包含：

對該第一混合物進行一第二超音波震盪程序；以及

同時攪拌該第一混合物並對該第一混合物進行抽氣過濾。

【第7項】 一種具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，包含有一黏著劑，一電解液的添加劑及一活性材料，其特徵在於該活性材料取自如申請專利範圍第 1 項至第 7 項其中任一項的方法所得的披覆矽/碳化矽複合活性材料。

【第8項】 一種具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，包含有一黏著劑，一電解液的添加劑及一混合活性材料，其特徵在於該混合活性材料包含一第一活性材料及一第二活性材料，其中，該第一活性材料取自如申請專利範圍第 1 項至第 7 項其中任一項的方法所得的披覆矽/碳化矽複合活性材料。

【第9項】 依據申請專利範圍第 8 項所述的具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，其中該第二活性材料包含石墨、硬碳、鋰鈦氧或上述混合物。

【第10項】 依據申請專利範圍第 8 項所述的具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，其中該第一活性材料及該第二活性材料的重量比為 1:9 或 2:8。

【第11項】 依據申請專利範圍第 7 或 8 項所述的具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，其中該黏著劑包含羧甲基纖維素、海藻酸鈉其中之一。

【第12項】 依據申請專利範圍第 7 或 8 項所述的具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，其中該黏著劑包含羧甲基纖維素、海藻酸鈉其中之一。

【第13項】 依據申請專利範圍第 7 或 8 項所述的具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，其中該進一步具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極包含一二價陽離子。

【第14項】 依據申請專利範圍第 13 項所述的具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，其中該二價陽離子為 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sr^{2+} 其中之一。

【第15項】 依據申請專利範圍第 7 或 8 項所述的所述的具有碳披覆矽/碳化矽複合活性材料之鋰電池負極，其中該電解液的添加劑包含碳酸亞乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、或上述混合物。