

(21)申請案號：099145904

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 24 日

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

(71)申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：陳金銘 CHEN, JIN MING (TW)；張彥博 CHANG, YEN PO (TW)；廖世傑 LIAO, SHIH CHIEH (TW)；鄭季汝 CHENG, CHI JU (TW)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：17 共 35 頁

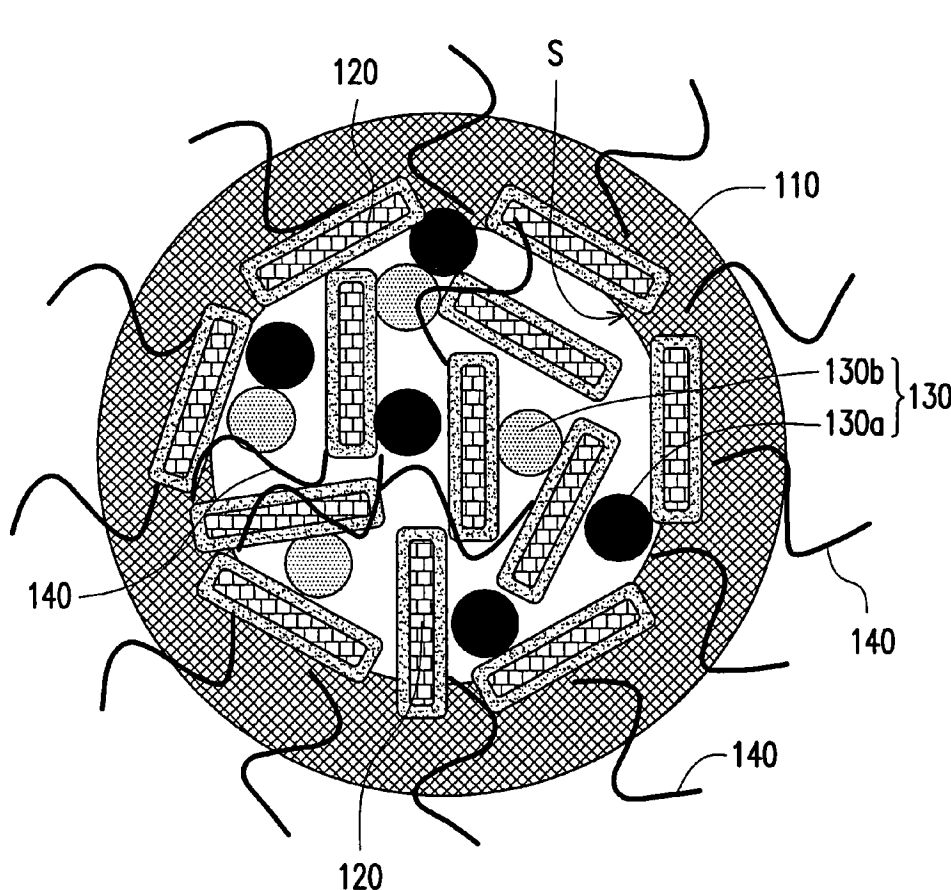
(54)名稱

儲能複合粒子、電池負極材料以及電池

ENERGY STORAGE COMPOSITE PARTICLE, BATTERY ANODE MATERIAL AND BATTERY

(57)摘要

一種儲能複合粒子，包括：碳膜、導電碳材、儲能顆粒以及導電碳鬚。碳膜圍繞出一空間。導電碳材與儲能顆粒設置於該空間內。導電碳鬚電性連接導電碳材、儲能顆粒與碳膜，且導電碳鬚從空間內延伸到空間外。該儲能複合粒子具有高克電容量、高庫倫效率以及長循環壽命。此外，還提出使用該儲能複合粒子的電池負極材料以及電池。



100：儲能複合粒子

110：碳膜

120：導電碳材

130：儲能顆粒

130a：奈米矽基顆粒

130b：奈米異質複合顆粒

140：導電碳鬚

S：空間

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種儲能複合粒子，且特別是有關於一種具有新穎結構的儲能複合粒子，能儲存高電容量且具有良好的體積膨脹/收縮特性。

【先前技術】

鋰電池已大量應用於筆記型電腦、行動電話、數位相機、攝影機、PDA、藍牙耳機和無線 3C 用品等。

習知的商品化鋰電池的負極材料主要是以碳粉材料為主，例如：採用中間相碳微球（Mesocarbon Microbeads, MCMB）與人工石墨，其克電容量分別為 MCMB（310mAh/g）、人工石墨（350mAh/g）。然而，以碳為主體的負極材料已經達到理論電容量 372mAh/g 的瓶頸，無法符合未來高功率以及高能量密度鋰電池的需求。

承上述，高電容量負極材料是高能量鋰電池的關鍵材料。有研究者提出矽基（Silica-based）負極材料以得到高克電容量(3,800 mAh/g)。然而，矽基負極材料具有高不可逆容量的特性，且矽基負極材料在充電後會產生 400%的體積膨脹。

更詳細而言，在鋰電池的充放電過程中，會因為鋰離子嵌入/嵌出矽基負極材料，而使矽基負極材料發生材料膨脹及收縮，如此，會導致矽基負極材料碎裂，使得內部阻抗增加，而降低鋰電池的使用性。

【發明內容】

有鑑於此，本發明提供一種儲能複合粒子，具有新穎的結構，具有高電容量以及良好的體積膨脹/收縮特性。

本發明提供一種電池負極材料以及電池，使用了上述的儲能複合粒子，而具有良好的高克電容量、高庫倫效率以及長循環壽命。

本發明提出一種儲能複合粒子，包括：碳膜、導電碳材、儲能顆粒以及導電碳鬚。碳膜圍繞出一空間。導電碳材與儲能顆粒設置於該空間內。導電碳鬚電性連接導電碳材、儲能顆粒與碳膜，且導電碳鬚從空間內延伸到空間外。

在本發明的一實施例中，上述的儲能顆粒是選自於奈米矽基顆粒、奈米異質複合顆粒及其組合。

在本發明的一實施例中，上述的奈米異質複合顆粒的材料是選自於 Mg、Ca、Cu、Sn、Ag、Al、SiC、SiO、TiO₂、ZnO、Si-Fe-P、Si-P、Si-Fe、Si-Cu、Si-Al、Si-Ni、Si-Ti、Si-Co 及其組合。

在本發明的一實施例中，上述的儲能顆粒選用奈米矽基顆粒以及奈米異質複合顆粒，且奈米異質複合顆粒相對於奈米矽基顆粒的重量百分比為 0.1~5.0 wt%。

在本發明的一實施例中，上述的儲能顆粒相對於儲能複合粒子的重量百分比為 10~50 wt %。

在本發明的一實施例中，上述的導電碳材相對於儲能複合粒子的重量百分比為 50~80 wt %。

在本發明的一實施例中，上述的儲能複合粒子更包括

一導電基質，設置於空間內。

在本發明的一實施例中，上述的導電基質的材料是選自於碳材、金屬、有機材料、無機材料及其組合。

在本發明的一實施例中，上述的導電基質相對於儲能複合粒子的重量百分比為 5~10 wt %。

在本發明的一實施例中，上述的碳膜的材質包括：瀝青的碳化物、或樹脂的碳化物。

在本發明的一實施例中，該儲能複合粒子的表面積為 6~15 m²/g。

在本發明的一實施例中，上述的儲能複合粒子更包括：多數個孔隙，設置於導電基質內。

在本發明的一實施例中，上述的孔隙的尺寸介於 1 nm ~1000nm。

本發明再提出一種電池負極材料，包括：上述的儲能複合粒子、導電碳以及黏著劑；其中，儲能複合粒子、導電碳與黏著劑的重量組成比例為 75：15：10。

在本發明的一實施例中，上述的黏著劑包括：水性丙烯酸酯。

本發明又提出一種電池，包括：負極極板、正極極板以及離子導電層。負極極板上設置有上述的電池負極材料。正極極板對應於負極極板而設置。離子導電層電性連接負極極板與正極極板。

在本發明的一實施例中，上述的正極極板的材料包括：鋰。

基於上述，本發明的儲能複合粒子採用碳膜包覆導電碳材、儲能顆粒的新穎結構。由於在儲能複合粒子內具有足夠的空間與孔隙，可提供給儲能顆粒因充電過程所產生體積膨脹之緩衝，而能防止儲能複合粒子產生碎裂。再者，導電碳材、導電碳鬚與導電基質可形成三維導電網路，提供良好的電子傳輸的路徑。因此，儲能複合粒子可同時具有長循環壽命及高克電容量的優點。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【實施方式】

本發明提出一種具有新穎結構的儲能複合粒子，具有高克電容量、高庫倫效率以及長循環壽命的優點，能夠用來製作高電容量及充放電特性良好的電池。以下，將舉出數個實施例來說明本發明的儲能複合粒子、及使用此儲能複合粒子的電池負極材料與電池。

[儲能複合粒子]

圖 1 為本發明實施例的一種儲能複合粒子的示意圖。請參照圖 1，儲能複合粒子 100 包括：碳膜 110、導電碳材 120、儲能顆粒 130 以及導電碳鬚 140。碳膜 110 圍繞出一空間 S。導電碳材 120 與儲能顆粒 130 設置於該空間 S 內。導電碳鬚 140 電性連接導電碳材 120、儲能顆粒 130 與碳膜 110，且導電碳鬚 140 從空間 S 內延伸到空間 S 外。

更詳細而言，可利用多數個導電碳材 120 與多數個儲

能顆粒 130 組成一個類球狀的微米粒子（尺寸小於 $15\mu\text{m}$ ），且利用碳膜 110 包覆該類球狀的微米粒子。導電碳鬚 140 從導電碳材 120、碳膜 110 的表面長出而構成導電網路。藉此，可得到上述之具有新穎結構的儲能複合粒子 100。由於儲能複合粒子 100 具有足夠空間 S、能對於儲能顆粒 130 因充電過程產生體積膨脹既行緩衝，所以儲能複合粒子 100 在多次充放電循環之後仍不會產生碎裂。

請繼續參照圖 1，碳膜 110 的厚度可小於 $0.5\mu\text{m}$ （微米），碳膜 110 的材質可以是瀝青的碳化物、樹脂的碳化物或適當的材質。此儲能複合粒子 100 的表面積可為 $6\sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ 。

另外，導電碳材 120 的尺寸可為 $1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 。可藉由導電碳材 120 之微米等級的尺寸，使得導電碳材 120 與儲能顆粒 130（奈米等級的尺寸）之混漿過程中，不易造成粒子凝集。導電碳材 120 可選用片狀的石墨（具有良好的導電特性），以在儲能複合粒子 100 內形成良好的導電網路。導電碳材 120 相對於儲能複合粒子 100 的重量百分比可為 $50\sim 80\text{ wt}\%$ 。藉由調整導電碳材 120 的重量百分比，可適當地控制所形成導電網路的導電程度。

儲能顆粒 130 的尺寸可為 30nm （奈米） $\sim 150\text{nm}$ 。儲能顆粒 130 相對於儲能複合粒子 100 的重量百分比可為 $10\sim 50\text{ wt}\%$ 。藉由調整儲能顆粒 130 的重量百分比，可使儲能複合粒子 100 具有所需的電容量。

上述的儲能顆粒 130 可選自於奈米矽基顆粒 130a、奈

米異質複合顆粒 130b 及其組合。更詳細而言，雖然圖 1 繪示的是奈米矽基顆粒 130a 與奈米異質複合顆粒 130b 同時存在的情形，然而，也可單獨採用奈米矽基顆粒 130a、或單獨採用奈米異質複合顆粒 130b。

當儲能顆粒 130 選用奈米矽基顆粒 130a 以及奈米異質複合顆粒 130b 時，奈米異質複合顆粒 130b 相對於奈米矽基顆粒 130a 的重量百分比可為 0.1~5.0 wt%。藉由調整奈米異質複合顆粒 130b 相對於奈米矽基顆粒 130a 的重量百分比，可以使儲能複合粒子 100 同時具有高電容量以及長循環壽命。

奈米異質複合顆粒 130b 的材料可以是選自於 Mg、Ca、Cu、Sn、Ag、Al、SiC、SiO、TiO₂、ZnO、Si-Fe-P、Si-P、Si-Fe、Si-Cu、Si-Al、Si-Ni、Si-Ti、Si-Co 及其組合。可注意到，奈米異質複合顆粒 130b 可採用金屬（如 Mg、Ca、Cu、Sn、Ag、Al）或是這些金屬的合金、矽碳化物（如 SiC）、矽氧化物（如 SiO）、金屬氧化物（如 TiO₂、ZnO）、矽磷化物（如 Si-P）、矽基金屬磷化物（如 Si-Fe-P）、或是矽與金屬的組成物（如 Si-Fe、Si-Cu、Si-Al、Si-Ni、Si-Ti、Si-Co）等。

更詳細而言，奈米異質複合顆粒 130b 可由異質物質所組成（例如上述的矽與金屬的組成物），而異質物質（金屬）可增加矽基材料的延展性結構與導電性。以鋰電池為例，在鋰電池的充電過程中，當鋰離子嵌入矽基材料形成鋰矽合金時，奈米異質複合顆粒 130b 會產生體積膨脹。然

而，由於異質物質（金屬）所提供的延展特性，所以可減少矽基材料的應力變化，也產生了避免奈米異質複合顆粒 130b 產生碎裂的效果。

圖 2 為本發明實施例的又一種儲能複合粒子的示意圖。請參照圖 2，此儲能複合粒子 102 與上述的儲能複合粒子 100 類似，相同的元件標示以相同的符號。可注意到，如圖 2 所示的儲能複合粒子 102 可更包括導電基質 150，設置於空間 S 內。

請繼續參照圖 2，導電碳材 120、儲能顆粒 130、導電碳鬚 140 都分佈於導電基質 150 中。導電基質 150 的材質可以是選自於碳材、金屬、有機材料、無機材料及其組合。導電基質 150 相對於儲能複合粒子 100 的重量百分比可為 5~10 wt %。導電基質 150 使得導電碳材 120、儲能顆粒 130、導電碳鬚 140 與碳膜 110 之間進一步彼此電性連接，能夠降低儲能複合粒子 102 的表面電阻，達到高功率特性。

值得注意的是，儲能複合粒子 102 可更包括：多數個孔隙 160，設置於導電基質 150 內。孔隙 160 可進一步提供儲能顆粒 130 在膨脹時的體積緩衝效果，亦即，孔隙 160 提供作為高電容量的儲能顆粒 130 體積膨脹之緩衝層，使儲能複合粒子 100 不易碎裂。上述孔隙 160 的尺寸可介於 1 nm~1000nm。另外，孔隙 160 也有利於電解液導入與離子的快速進出，以提供離子的擴散路徑。孔隙 160 也增加了矽基負極材料的表面積，提高離子的反應面積。

圖 3A 與圖 3B 為本發明實施例的一種儲能複合粒子的

聚焦離子束掃描式電子顯微系統（Focused Ion Beam equipped Scanning Electron Microscope, FIB-SEM）的照片圖。請參照圖 3A，圖 3A 顯示儲能複合粒子剖面，儲能複合粒子的組成是採用下述的實例 7（Si+SiC/Carbon）。

如圖 3A 所示的儲能複合粒子具有與圖 2 相類似的結構，亦即，在儲能複合粒子 102 中具有多數個孔隙 160、且表面具有碳膜 110，且碳膜 110 包覆導電碳材、儲能顆粒與導電基質等（未顯示於圖 3A 中）。特別是，如圖 3B 所示，在碳膜 110 的表面形成了多個條狀的導電碳鬚 140，以形成導電網路。

從圖 2、圖 3A 與圖 3B 可看出，可製備出尺寸約為 $15\mu\text{m}$ 的顆粒大小均勻的儲能複合粒子 102。該儲能複合粒子 102 的內部由高容量矽基奈米顆粒（儲能顆粒 130）、導電碳鬚 140 及片狀石墨（導電碳材 120）及孔隙 160 所組成，孔隙 160 是由數奈米至微米分佈。儲能複合粒子 102 的表面有厚度小於 500 nm 的碳膜 110 及導電碳鬚 140 所覆蓋。

綜上所述，由於碳膜 110 將導電碳材 120、儲能顆粒 130 等包圍起來，所以當儲能顆粒 130 在充電過程產生體積膨脹，空間 S 能夠提供緩衝的效果，可避免儲能複合粒子 100 產生碎裂。當儲能複合粒子 100、102 具有奈米異質複合顆粒 130b 與孔隙 160 時，由於異質物質所提供的延展性以及孔隙 160 所提供的緩衝空間，所以也能達到避免儲能複合粒子 100、102 產生碎裂的效果。並且，導電碳材 120、導電碳鬚 140 與導電基質 150 能夠形成三維導電網

路，提昇電子傳輸的效率。

[電池負極材料與電池]

圖 4 為本發明實施例的一種電池負極材料的示意圖。請參照圖 4，電池負極材料 200 可設置在金屬板 300 上，且電池負極材料 200 可包括：儲能複合粒子 210、導電碳 220 以及黏著劑 230；其中，儲能複合粒子 210 可採用上述記載的儲能複合粒子 100、102，且儲能複合粒子 210、導電碳 220 與黏著劑 230 的重量組成比例可為 75：15：10。上述的黏著劑 230 可包括水性丙烯酸酯，使儲能複合粒子 210 與導電碳 220 能彼此黏著。另外，金屬板 300 可以採用銅等導電性良好的金屬來進行集電。

可注意到，多個儲能複合粒子 210 之間能夠利用各自的碳膜 110 及導電碳鬚 140 而彼此電性連接，有助於增加多個儲能複合粒子 210 之間的接觸面積，降低多個儲能複合粒子 210 之間的接觸阻抗，達到高電子傳導能力。

圖 5 為本發明實施例的一種電池的示意圖。請參照圖 5，電池 400 包括：負極極板 410、正極極板 420 以及離子導電層 430。負極極板 410 上設置有上述的電池負極材料 200。正極極板 420 對應於負極極板 410 而設置。離子導電層 430 電性連接負極極板 410 與正極極板 420。正極極板 420 的材料可包括鋰。

以下，將舉出本發明的儲能複合粒子 100、102 的數個實例、並和商品化碳材（MCMB 1028）與 Si/Graphite

等兩個比較例進行比較，以說明本發明的儲能複合粒子 100、102 確實具有高克電容量、高庫倫效率以及長循環壽命等優點。另外，還舉出利用本發明的儲能複合粒子的電池負極材料的製作實例如下。

[本發明的儲能複合粒子的實例]

[實例 1：Si/Carbon]

利用高速攪拌方式，將高容量奈米矽與碳材分散均勻。繼之，使用噴霧造粒與機械裝置產生多孔隙二次粒子。接著，使用瀝青作為碳前驅物，使多孔隙二次粒子表面包覆一層均勻的碳前驅物。再來，經過高溫(950°C)碳化處理，使碳膜包覆於外部。最後，可得到具有多孔隙的儲能複合粒子，亦即，**Si/Carbon**（實例 1）。

[實例 2 ~ 6：Si+Mg/Carbon、Si+Ca/Carbon、Si+Cu/Carbon、Si+Ag/Carbon、Si+Al/Carbon]

利用高速攪拌方式，先將高容量奈米矽與碳材分散均勻後，緩慢加入已溶解之金屬前驅物，其中，實例 2 是加入 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、實例 3 是加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、實例 4 是加入 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、實例 5 是加入 AgNO_3 、實例 6 是加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

接著，使用噴霧造粒與機械裝置產生多孔隙二次粒子。再來，以瀝青作為碳前驅物，使多孔隙二次粒子表面包覆一層均勻的碳前驅物。繼之，再經過高溫(800~1000°C)碳化處理，使碳膜包覆於外部。最後，可得到具多孔隙的

儲能複合粒子，亦即，Si+Mg/Carbon(實例 2)、Si+Ca/Carbon (實例 3)、Si+Cu/Carbon (實例 4)、Si+Ag/Carbon (實例 5)、Si+Al/Carbon (實例 6)。

[實例 7：Si+SiC/Carbon]

以高速攪拌方式，先將高容量奈米矽與碳分散均勻。接著，使用噴霧造粒與機械裝置產生多孔隙二次粒子。繼之，以瀝青作為碳前驅物，使多孔隙二次粒子表面包覆一層均勻的碳前驅物。接著，再經過高溫(1100°C)碳化處理，使碳膜包覆於外部。最後，得到具多孔隙的儲能複合粒子，亦即，Si+SiC/Carbon (實例 7)。

[實例 8~9：Si+SiO/Carbon、Si+TiO₂/Carbon]

以高速攪拌方式，先將高容量奈米矽、奈米氧化物與碳材分散均勻，其中，實例 8 加入的奈米氧化物是 SiO，實例 9 加入的奈米氧化物是 TiO₂。

接著，使用噴霧造粒與機械裝置產生多孔隙二次粒子。繼之，以瀝青作為碳前驅物，使多孔隙二次粒子表面包覆一層均勻的碳前驅物。接著，再經過高溫(1100°C)碳化處理，使碳膜包覆於外部。最後，可得到具有多孔隙的儲能複合粒子，亦即，Si+SiO/Carbon (實例 8)、Si+TiO₂/Carbon (實例 9)。

[實例 10：Si+SiFeP/Carbon]

利用高速攪拌方式，先將高容量奈米矽與碳分散均勻後，再緩慢加入金屬前驅物水溶液 (如：C₆Fe₂O₁₂·5(H₂O)) 及磷酸溶液。

接著，使用噴霧造粒與機械裝置產生多孔隙二次粒子。再來，以瀝青作為碳前驅物，使多孔隙二次粒子表面包覆一層均勻的碳前驅物。繼之，再經過高溫(1000°C)碳化處理，使碳膜包覆於外部。最後，可得到具多孔隙的儲能複合粒子，亦即，Si+SiFeP/Carbon (實例 10)。

[硬幣電池 (coin cell) 的製作方式的實例]

[負極極板的製作過程]

首先，提供上述實施例 1~10 的儲能複合粒子為負極材料，加入水性丙烯酸酯膠黏著劑(LA132)與導電碳，且以儲能複合粒子、水性丙烯酸酯膠黏著劑、導電碳為 75:10:15 的比例稱重。隨後，加入一定比例的去離子水混合均勻成為漿料。接著，將上述漿料塗佈於銅箔(14~15 μ m)上，以形成負極極板，此負極極板經過熱風烘乾後，再進行真空烘乾，以除去溶劑。

[電池的製作過程]

在將負極極板組裝成電池之前，負極極板先經輾壓，再將負極極板沖壓成直徑為 13 mm 之錢幣型負極極板。

接著，以鋰金屬作為正極極板，對向於負極極板而設置。在正極極板與負極極板之間提供離子導電層，例如採用電解質液為 1M LiPF₆-EC/EMC/DMC (體積比例 1:1:1)+2wt% VC，而完成電池的製作。

上述電池的充放電範圍為 2.0V~5 mV。形成充放電電流為 0.005C，以測得材料的各種電化學特性。循環壽命測試條件為 0.2C 充電/0.5C 放電。

[比較例 1]

以商業化石墨(中間相碳微球，MCMB 1028)，進行上述硬幣電池的製作與測試。

[比較例 2]

將奈米矽顆粒(50-150 μm)、人工石墨(1-4 μm)、軟瀝青與溶劑均勻混合後再進行四天濕式球磨。然後，將溶劑移除並真空烘乾。最後，粉體再經過高溫(1000 $^{\circ}\text{C}$)碳化處理，得到具多孔隙 Si/graphite 複合負極材料，並上述硬幣電池的製作與測試。

表一顯示實例 1~10 以及比較例 1~2 的循環壽命測試結果，而圖 6~圖 17 分別表示比較例 1、比較例 2、實例 1~10 的最後電容量與循環次數的關係圖。

[表一]：實例 1~10 以及比較例 1~2 的循環壽命測試結果

	負極複合材料	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫倫效率 (%)	循環次數	最後電容量 (mAh/g)	循環保持率(%)
比較例-1	MCMB1021	343	304	89	100	210	70
比較例-2	Si/Graphite	486	449	92	100	253	56
實例-1	Si/Carbon	573	485	85	100	346	71
實例-2	Si+Mg/Carbon	666	527	79	100	360	68
實例-3	Si+Ca/Carbon	450	346	77	100	317	92
實例-4	Si+Cu/Carbon	700	586	84	100	430	73
實例-5	Si+Ag/Carbon	592	417	70	100	375	90
實例-6	Si+Al/Carbon	633	554	88	94	408	74
實例-7	Si+SiC/Carbon	547	486	89	200	317	65
實例-8	Si+SiO/Carbon	530	452	85	100	439	97
實例-9	Si+TiO ₂ /Carbon	670	535	80	100	424	79
實例-10	Si+SiFeP/Carbon	555	445	80	200	341	77

其中，循環保持率=(最後電容量/放電容量) x 100%，

數值大代表循環壽命長，反之，數值小代表循環壽命短。

由表一與圖 6 可知，比較例 1 為商業化石墨，放電容量約 304mAh/g、庫倫效率約 89%、最後電容量為 210 mAh/g，可計算出循環保持率為 70%(循環次數為 100 次)。

由表一與圖 7 可知，比較例 2 與商業化石墨相較，放電容量提升了 45%、庫倫效率達到 92%，然而循環保持率為 56%(循環次數為 100 次)，相較於比較例 1 是較差的。

由表一與圖 8 可知，實例 1 的儲能複合粒子 (Si/Carbon) 的結果表現優越，具有高放電容量 (485 mAh/g) 及高循環保持率 71% (循環次數為 100 次)。可知，具有孔隙結構的儲能複合粒子 (Si/Carbon) 有較好的循環壽命表現。這是因為在儲能複合粒子的結構內具有較多的孔隙，可提供給儲能顆粒作為緩衝空間，能夠有效地提昇循環壽命。

由表一與圖 9~圖 13 可知，在高容量矽基/碳複合材料中，若採用金屬型式的異質物摻雜，實例 2~實例 6 的循環保持率表現分別為：68% (Si+Mg/Carbon、循環次數為 100 次)、92% (Si+Ca/Carbon、循環次數為 100 次)、73% (Si+Cu/Carbon、循環次數為 100 次)、90% (Si+Ag/Carbon、循環次數為 100 次) 以及 74% (Si+Al/Carbon、循環次數為 94 次)。特別是，將實例 3~6 與比較例 2(Si/graphite)及實例 1(Si/Carbon)相較，可知實例 3~6 的循環壽命明顯較長。另外，實例 2 (Si+Mg/Carbon) 與實例 1(Si/Carbon)的循環壽命相近。

整體觀之，金屬異質物摻雜對高容量矽基/碳複合材料之循環壽命有明顯的改善。這是因為金屬具有高導電度與延展性，可改善儲能顆粒的物理性質。

由表一與圖 14～圖 15 可知，如高容量矽基/碳複合材料中，若採用金屬氧化物型式的異質物摻雜，實例 8～實例 9 的循環保持率表現分別為：97% (Si+SiO/Carbon、循環次數為 100 次)、79% (Si+TiO₂/Carbon、循環次數為 100 次)。將實例 8～9 與比較例 2(Si/graphite、56%)及實施例 1(Si/Carbon、71%)相較，可知實例 8～9 的循環壽命較長。由於金屬氧化物可作為儲能顆粒產生膨脹之緩衝層，可改善儲能顆粒因膨脹所導致之碎裂問題，來達到高穩定電容量特性。

由表一與圖 16 可知，如高容量矽基/碳複合材料中，若採用合金型式的異質物摻雜，實例 10 的循環保持率表現為：77% (Si+SiFeP/Carbon、循環次數為 200 次)，與比較例 2(Si/graphite、56%、循環次數為 100 次)、實施例 1(Si/Carbon、71%、循環次數為 100 次)、以及如圖 17 所示的實例 7(Si+SiC/Carbon、65%、循環次數為 200 次)相較，可知實例 10 的循環壽命較長。矽基合金異質物可作為矽基材料膨脹的緩衝層，可增加矽基材料的延性組織結構及提升矽基材料之導電性。因此，能夠增加電子傳導能力，且降低矽基應力的發生。結果是，能夠改善矽基材料膨脹問題，達到長循環壽命特性。另外，在實例 7 的 Si+SiC/Carbon 複合負極材料也具有類似的性質。

綜上所述，本發明的儲能複合粒子、電池負極材料以及電池至少具有以下幾個優點：

(1) 儲能複合粒子可具有多數個孔隙，有利於電解液導入與離子的快速進出，以提供離子的擴散路徑。這些孔隙也增加儲能複合粒子的表面積，可提高離子的反應面積。另外，多數個孔隙可提供作為高電容量儲能顆粒膨脹之緩衝層，使儲能複合粒子不易碎裂。

(2) 儲能顆粒可採用奈米異質複合顆粒。奈米異質複合顆粒的異質物質可增加儲能顆粒的延性組織結構及導電性，可防止高電容量儲能顆粒在充放電過程中產生碎裂。並且，還能夠降低儲能顆粒與導電基質之間的接觸阻抗，有助於穩定儲能複合粒子的循環壽命。

(3) 可利用導電基質來電性連接儲能顆粒、導電碳材、碳膜等而形成三維導電網路。特別是，導電碳鬚可由儲能複合粒子的內部延伸到外部，有助於降低儲能複合粒子的接觸阻抗，使儲能複合粒子具有優異的電子導電通路，來達到高功率特性。

(4) 多個儲能複合粒子之間能夠利用各自的碳膜及導電碳鬚而彼此電性連接，有助於增加多個儲能複合粒子之間的接觸面積，降低多個儲能複合粒子之間的接觸阻抗，達到高電子傳導能力。

(5) 導電碳材與儲能顆粒的尺寸分別為微米等級與奈米等級。導電碳材之微米等級的尺寸有利於將導電碳材與儲能顆粒進行混漿的過程，防止粒子的聚集。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，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，故本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明實施例的一種儲能複合粒子的示意圖。

圖 2 為本發明實施例的另一種儲能複合粒子的示意圖。

圖 3A 與圖 3B 為本發明實施例的一種儲能複合粒子的聚焦離子束掃描式電子顯微系統(Focused Ion Beam equipped Scanning Electron Microscope, FIB-SEM)的照片圖。

圖 4 為本發明實施例的一種電池負極材料的示意圖。

圖 5 為本發明實施例的一種電池的示意圖。

圖 6～圖 17 分別表示比較例 1、比較例 2、實施例 1～10 的最後電容量與循環次數的關係圖。

【主要元件符號說明】

100、210：儲能複合粒子

110：碳膜

120：導電碳材

130：儲能顆粒

130a：奈米矽基顆粒

130b：奈米異質複合顆粒

140：導電碳鬚

150：導電基質

160：孔隙

200：電池負極材料

220：導電碳

230：黏著劑

300：金屬板

400：電池

410：負極極板

420：正極極板

430：離子導電層

S：空間

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：99145904

※申請日：99.12.24

※IPC 分類：H01M4/13 10

一、發明名稱：

儲能複合粒子、電池負極材料以及電池 / ENERGY STORAGE COMPOSITE PARTICLE, BATTERY ANODE MATERIAL AND BATTERY

二、中文發明摘要：

一種儲能複合粒子，包括：碳膜、導電碳材、儲能顆粒以及導電碳鬚。碳膜圍繞出一空間。導電碳材與儲能顆粒設置於該空間內。導電碳鬚電性連接導電碳材、儲能顆粒與碳膜，且導電碳鬚從空間內延伸到空間外。該儲能複合粒子具有高克電容量、高庫倫效率以及長循環壽命。此外，還提出使用該儲能複合粒子的電池負極材料以及電池。

三、英文發明摘要：

An energy storage composite particle, having a carbon film, a conductive carbon component, an energy storage grain and a conductive carbon fiber, is provided. The carbon film is surrounded to form a space. The conductive carbon component and the energy storage grain are disposed in the space. The conductive carbon component, the energy storage

grain and the carbon film are electrically connected with each other by the conductive carbon fiber, and the conductive carbon fiber is extended from the inside of the space to the outside of the space. The energy storage composite particle has high capacity, high coulomb efficiency and long cycle life. Besides, a battery anode material and a battery with the above energy storage composite particles are also provided.

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：儲能複合粒子

110：碳膜

120：導電碳材

130：儲能顆粒

130a：奈米矽基顆粒

130b：奈米異質複合顆粒

140：導電碳鬚

S：空間

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

七、申請專利範圍：

1. 一種儲能複合粒子，包括：
一碳膜，圍繞出一空間；
一導電碳材，設置於該空間內；
一儲能顆粒，設置於該空間內；以及
一導電碳鬚，電性連接該導電碳材、該儲能顆粒與該碳膜，且該導電碳鬚從該空間內延伸到該空間外。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的儲能複合粒子，其中，該儲能顆粒是選自於奈米矽基顆粒、奈米異質複合顆粒及其組合。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述的儲能複合粒子，其中，該奈米異質複合顆粒的材料是選自於 Mg、Ca、Cu、Sn、Ag、Al、SiC、SiO、TiO₂、ZnO、Si-Fe-P、Si-P、Si-Fe、Si-Cu、Si-Al、Si-Ni、Si-Ti、Si-Co 及其組合。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述的儲能複合粒子，其中，該儲能顆粒選用奈米矽基顆粒以及奈米異質複合顆粒，且該奈米異質複合顆粒相對於該奈米矽基顆粒的重量百分比為 0.1~5.0 wt%。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的儲能複合粒子，其中，該儲能顆粒相對於該儲能複合粒子的重量百分比為 10~50 wt %。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述的儲能複合粒子，其中，該導電碳材相對於該儲能複合粒子的重量百分比為 50~80 wt %。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述的儲能複合粒子，更包括一導電基質，設置於該空間內。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述的儲能複合粒子，其中該導電基質的材料是選自於碳材、金屬、有機材料、無機材料及其組合。

9. 如申請專利範圍第 7 項所述的儲能複合粒子，其中該導電基質相對於該儲能複合粒子的重量百分比為 5~10 wt %。

10 如申請專利範圍第 1 項所述的儲能複合粒子，其中，該碳膜的材質包括：瀝青的碳化物、或樹脂的碳化物。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述的儲能複合粒子，其中，該儲能複合粒子的表面積為 $6\sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ 。

12. 如申請專利範圍第 7 項所述的儲能複合粒子，更包括：多數個孔隙，設置於該導電基質內。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述的儲能複合粒子，其中，該些孔隙的尺寸介於 $1\text{ nm}\sim 1000\text{ nm}$ 。

14. 一種電池負極材料，包括：

如申請專利範圍第 1 項至第 13 項的任一項所述的儲能複合粒子；

一導電碳；以及

一黏著劑，其中，

該儲能複合粒子、該導電碳與該黏著劑的重量組成比例為 75：15：10。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述的電池負極材料，其

中，該黏著劑包括：水性丙烯酸酯。

16. 一種電池，包括：

一負極極板，在該負極極板上設置有如申請專利範圍第 14 項至第 15 項的任一項所述的電池負極材料；

一正極極板，對應於該負極極板而設置；以及

一離子導電層，電性連接該負極極板與該正極極板。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述的電池，其中，該正極極板的材料包括：鋰。

36155TW_J

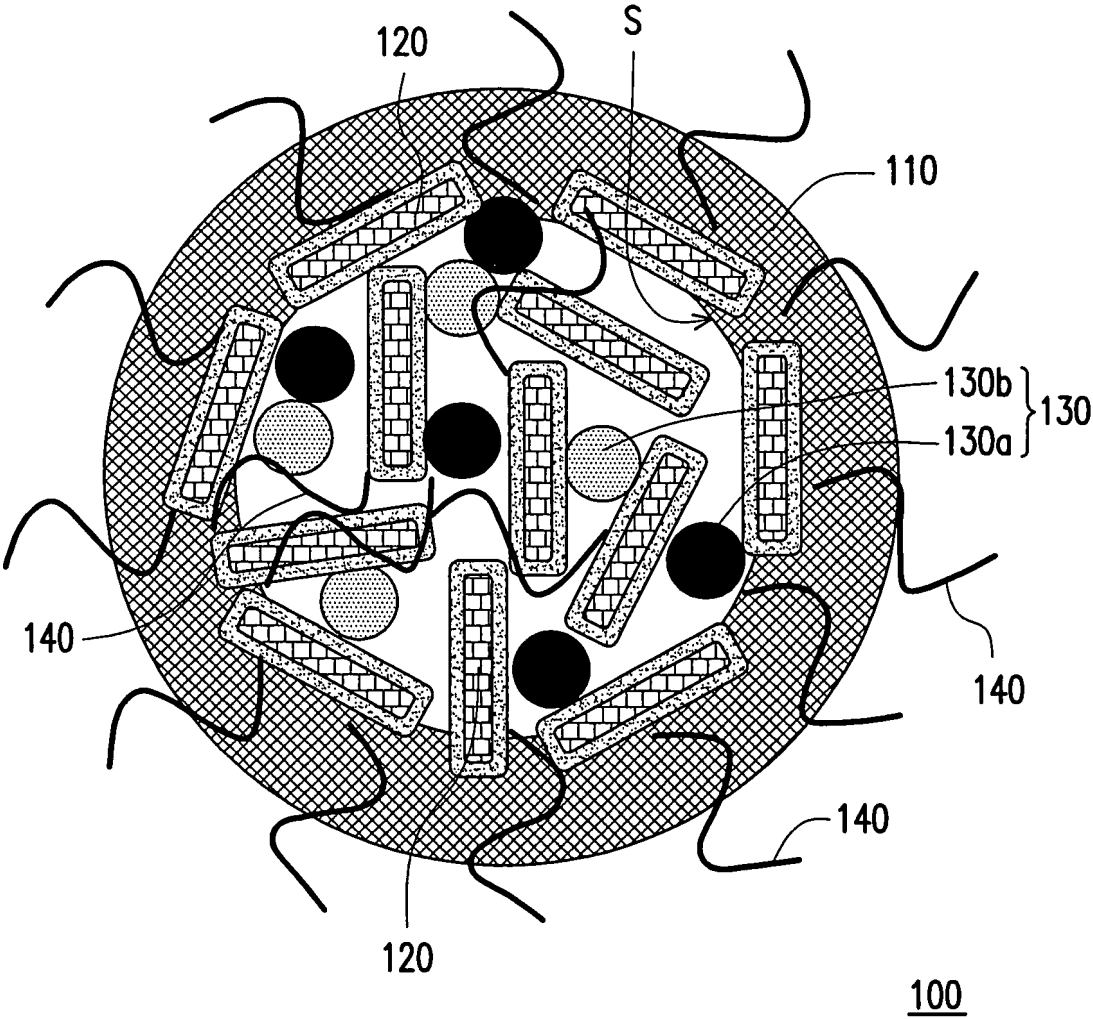


圖 1

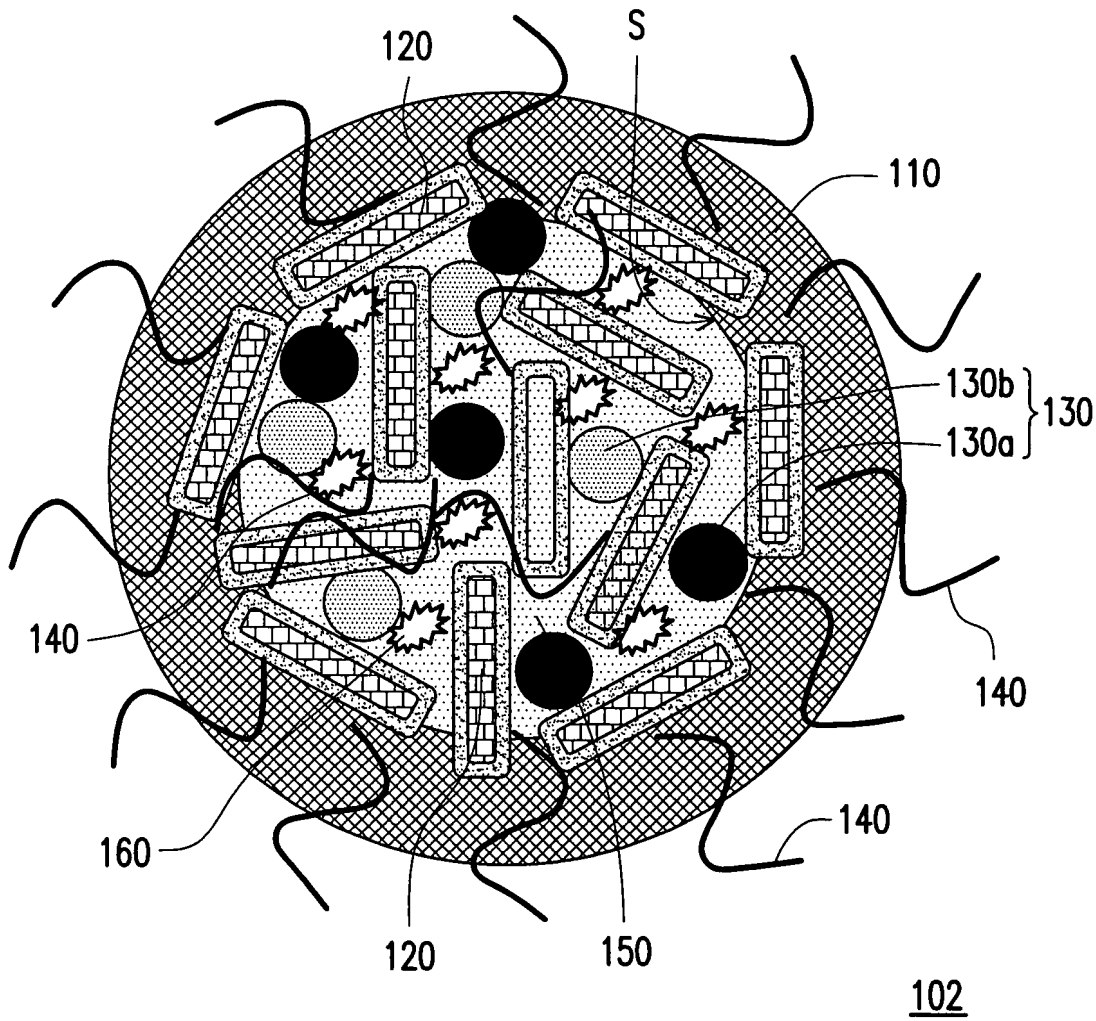


圖 2

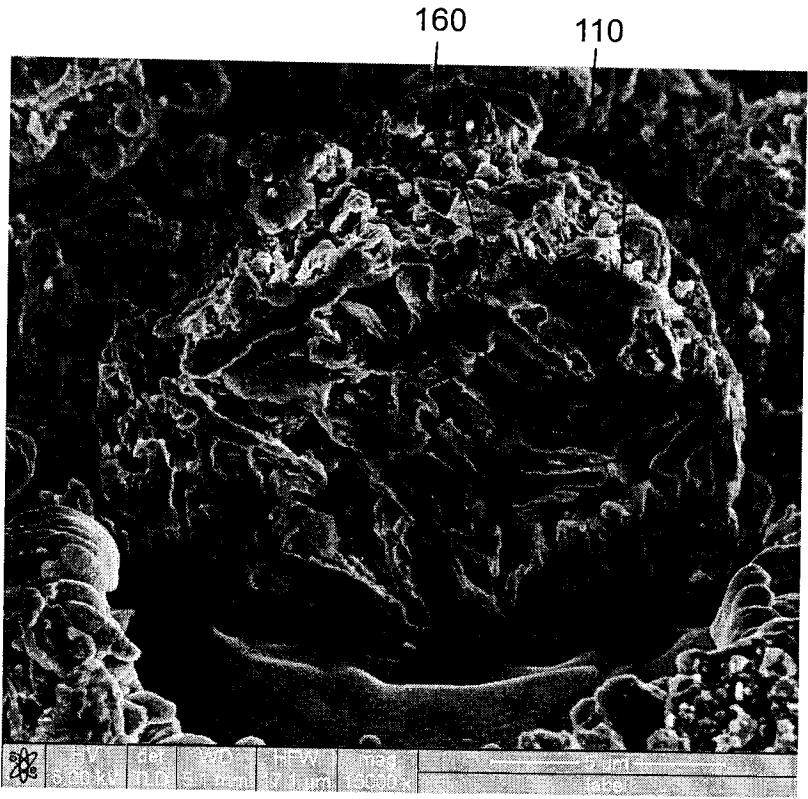


圖 3A

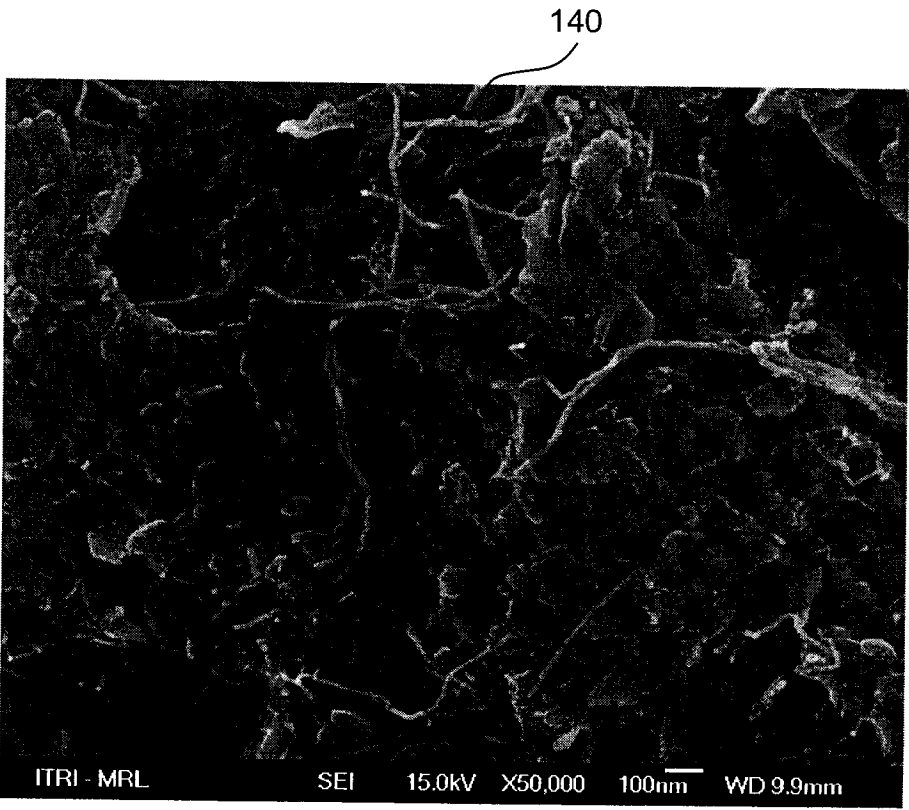


圖 3B

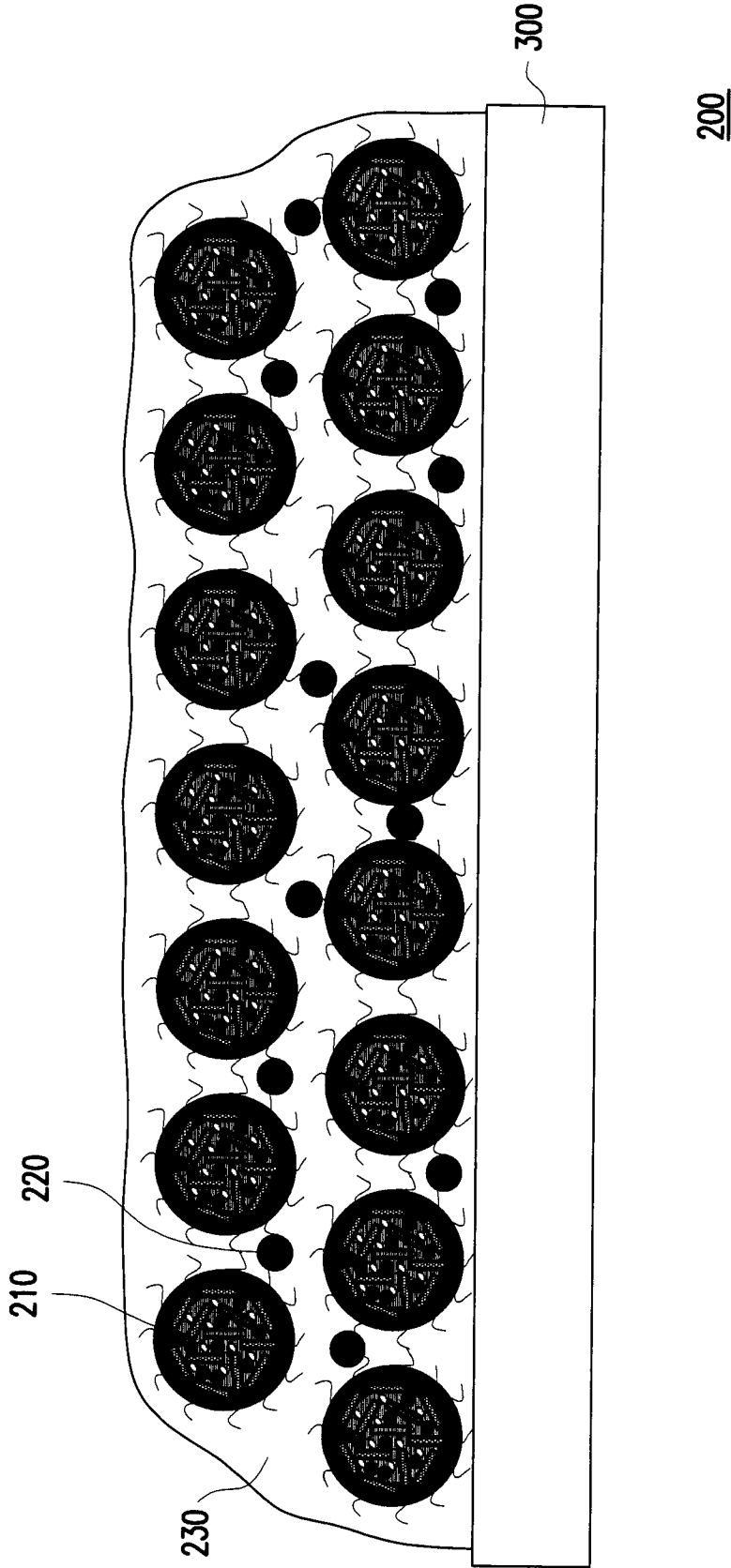


圖 4

36155TW_J

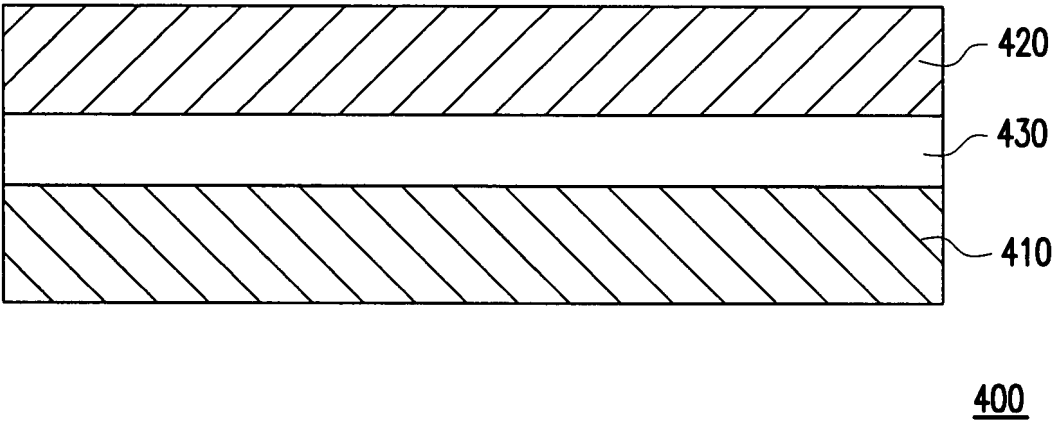


圖 5

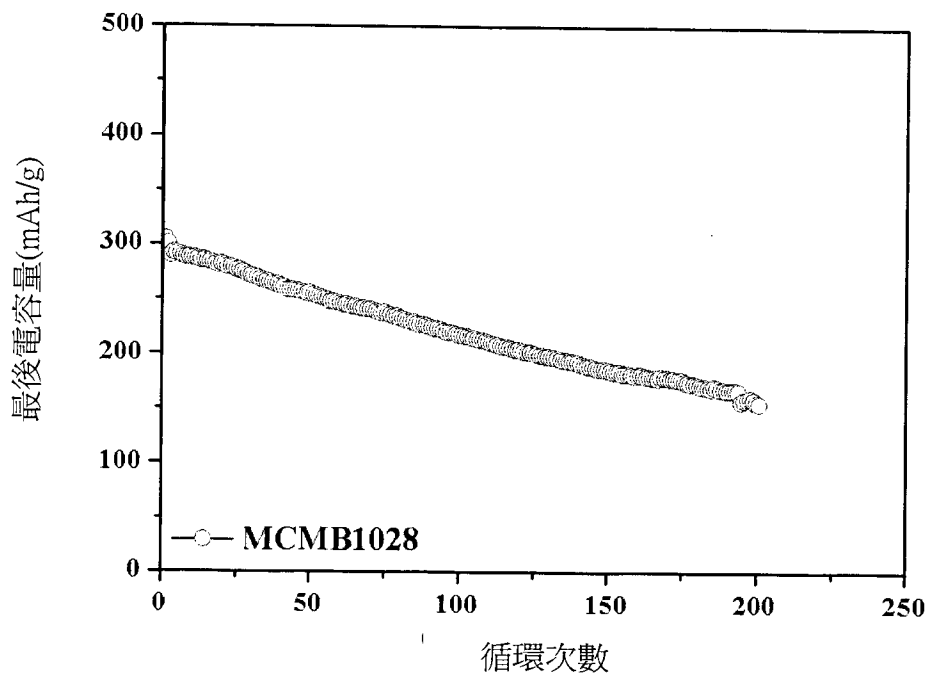


圖 6

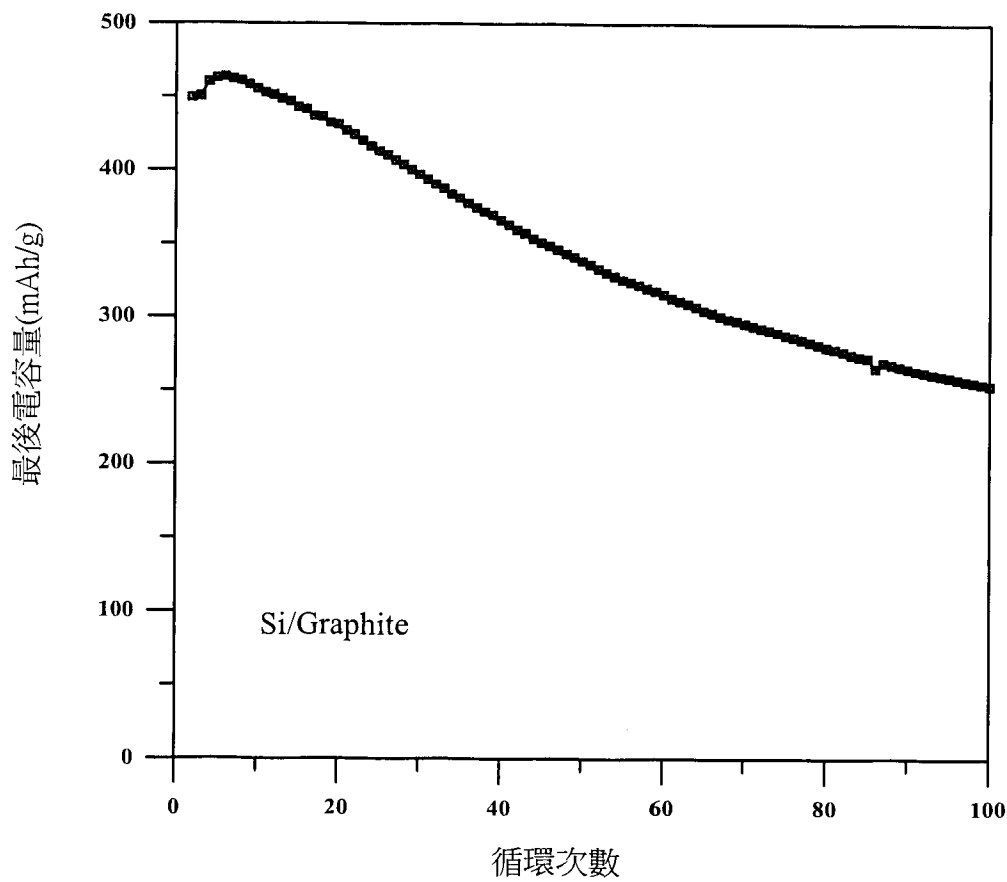


圖 7

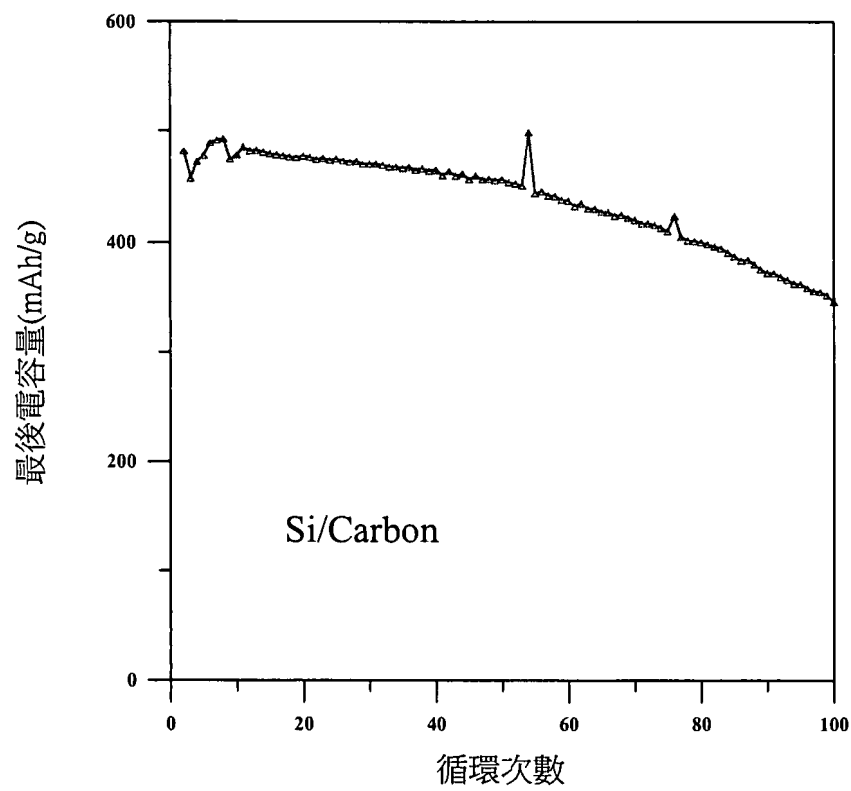


圖 8

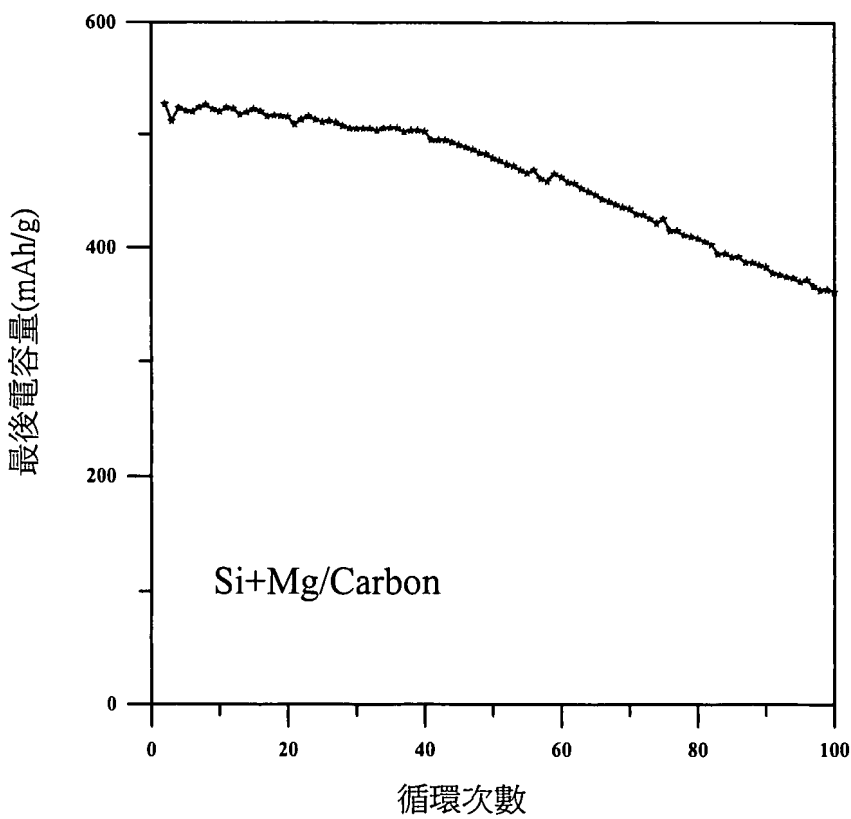


圖 9

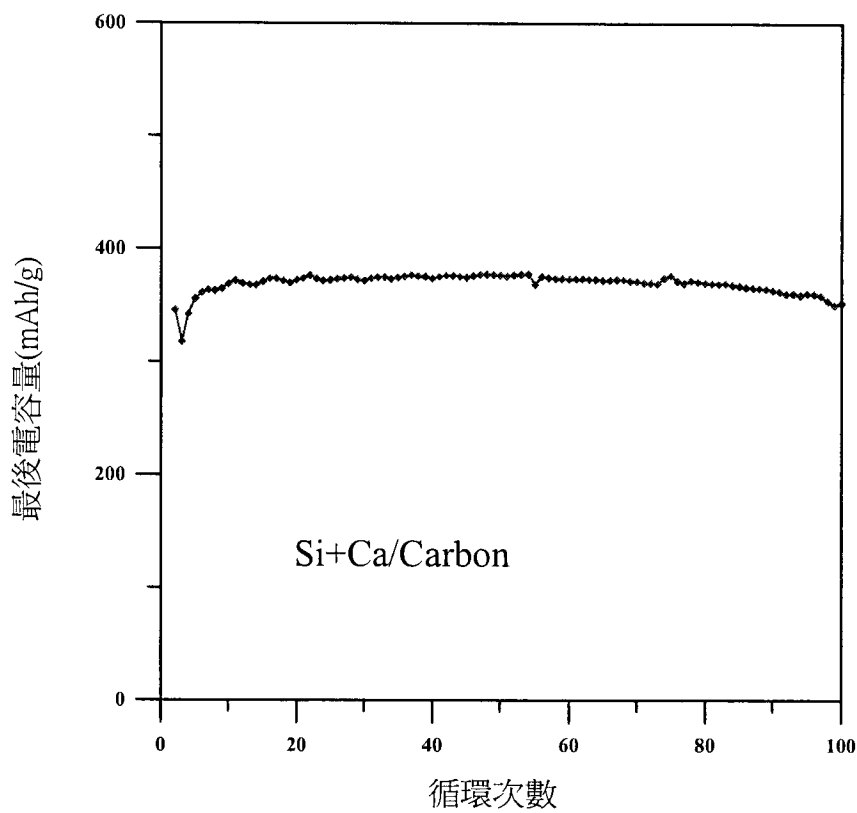


圖 10

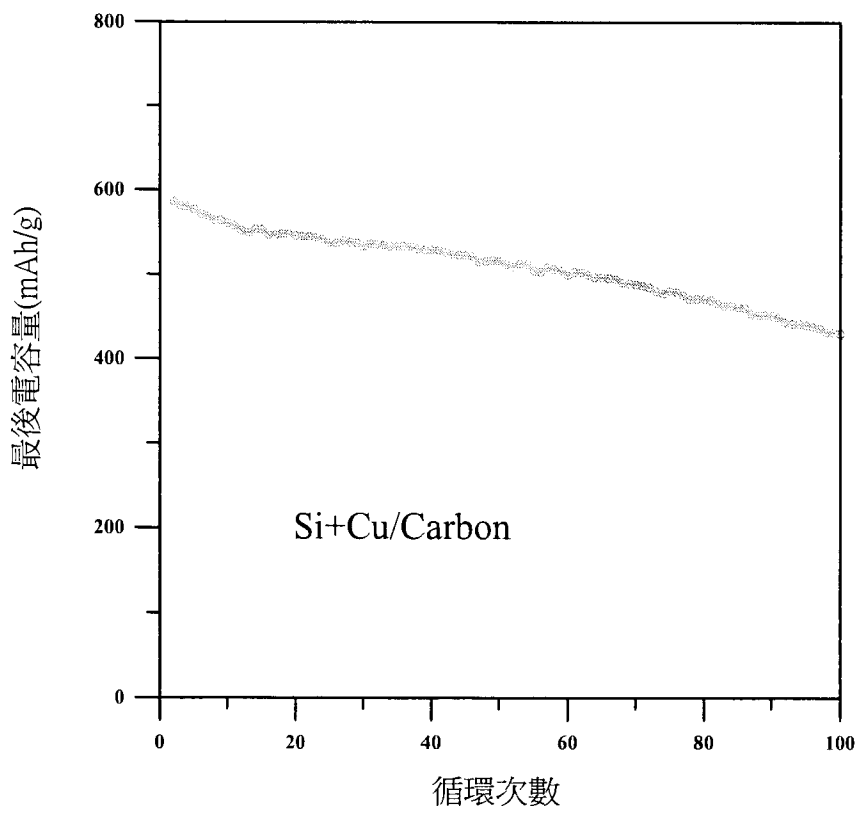


圖 11

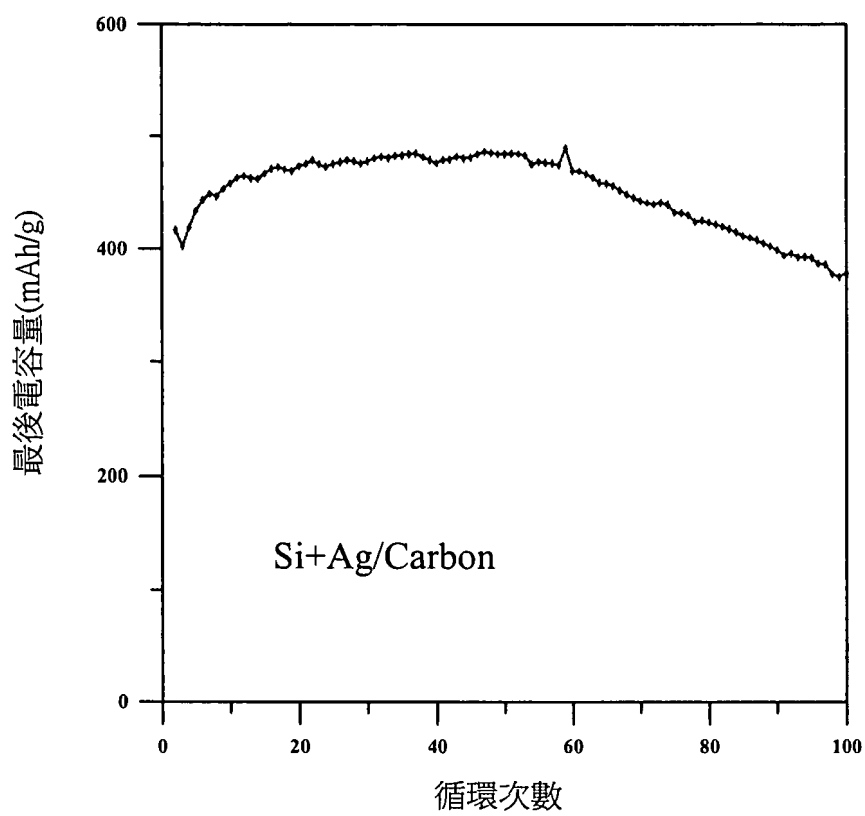


圖 12

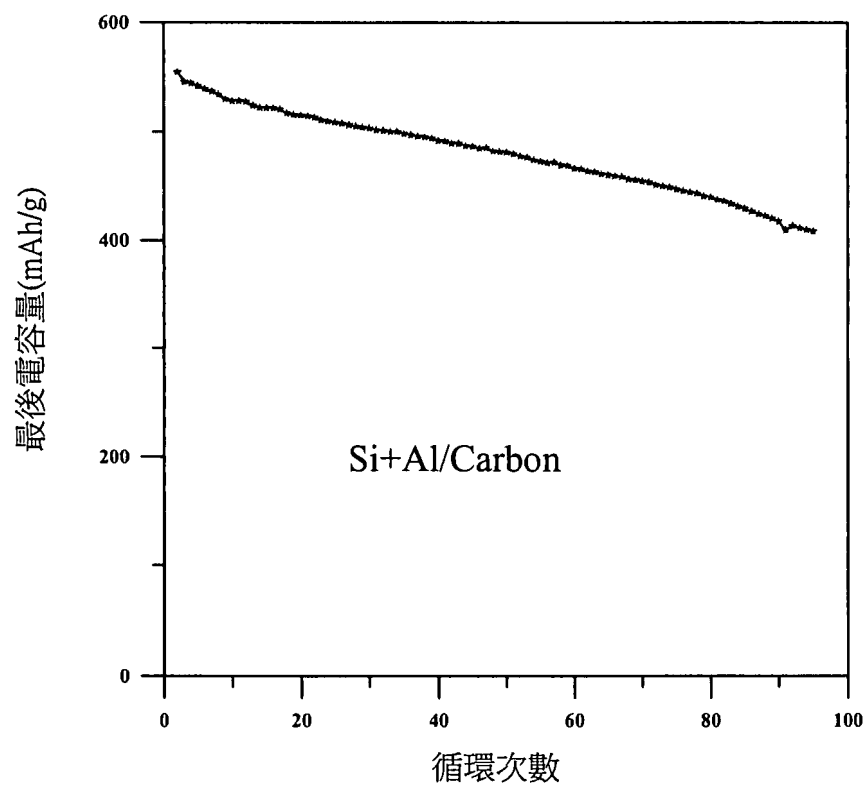


圖 13

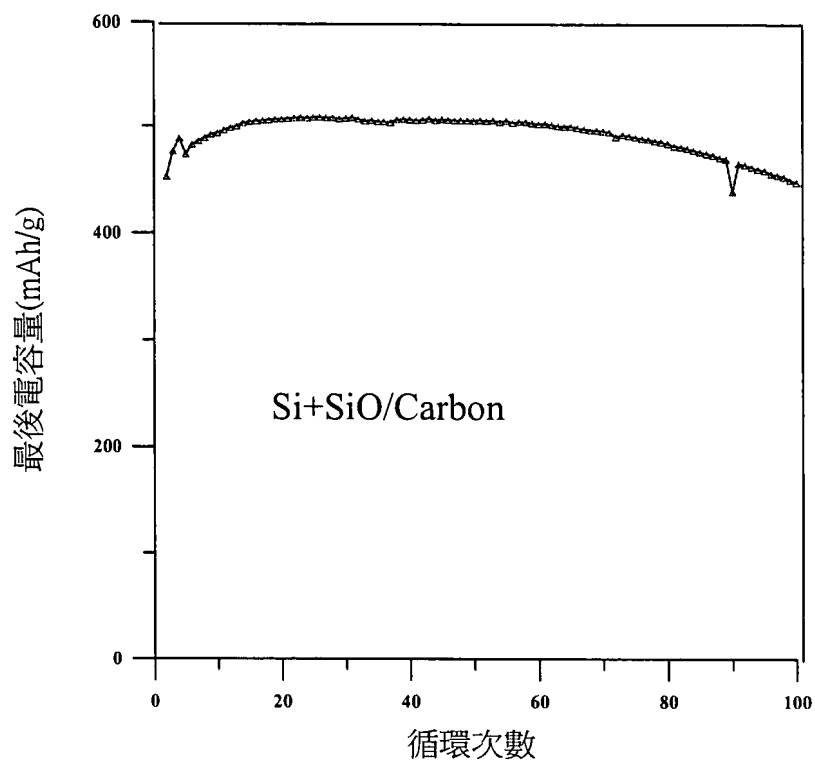


圖 14

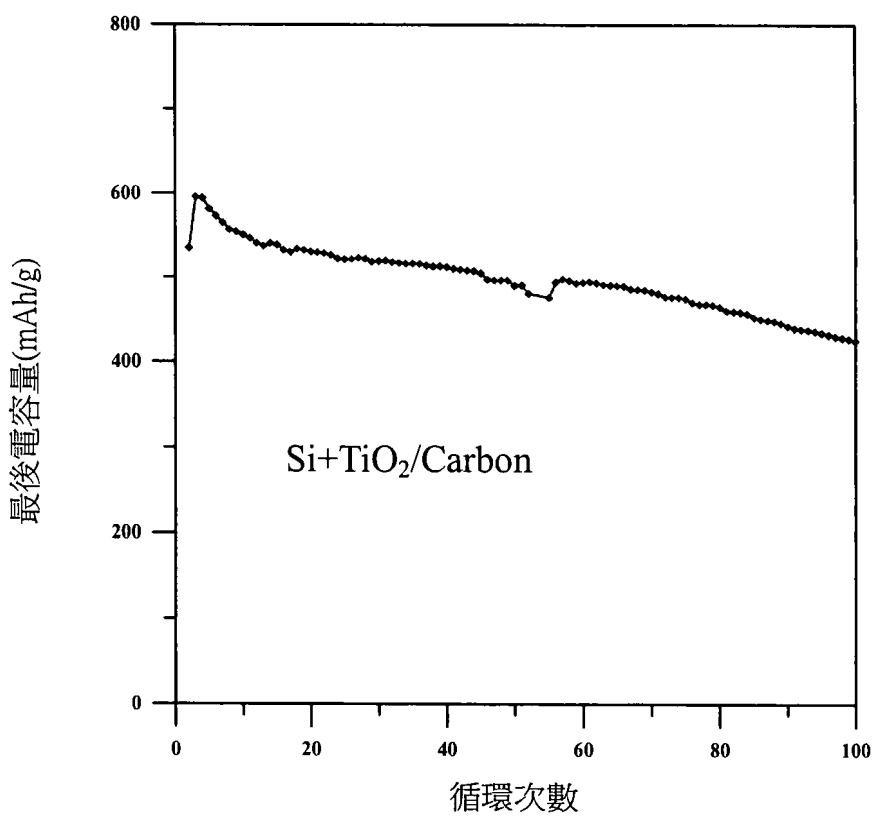


圖 15

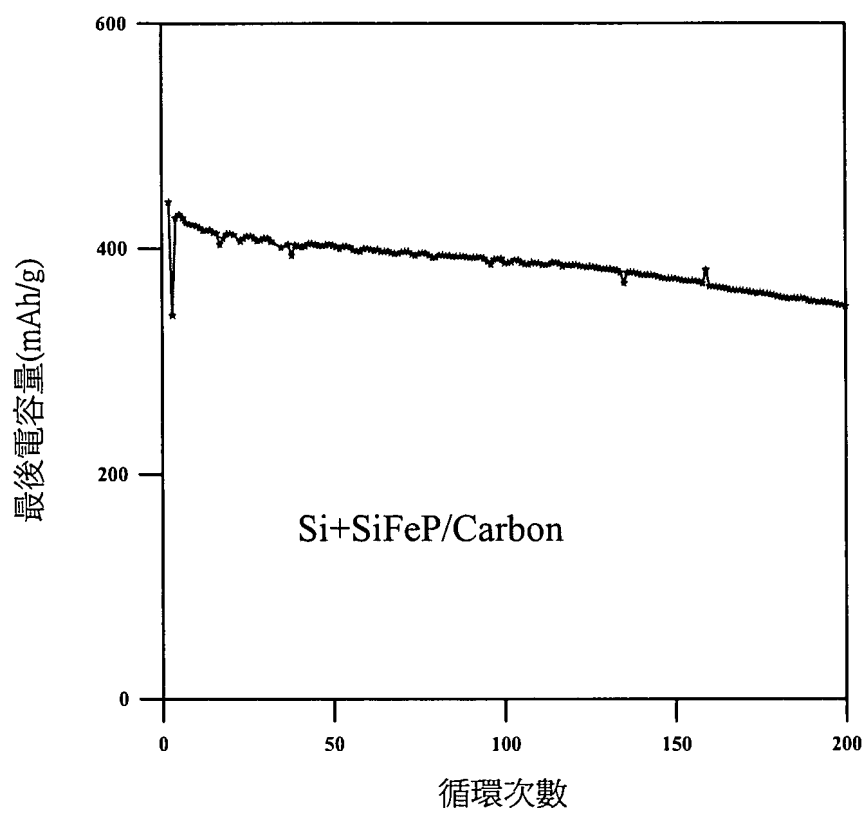


圖 16

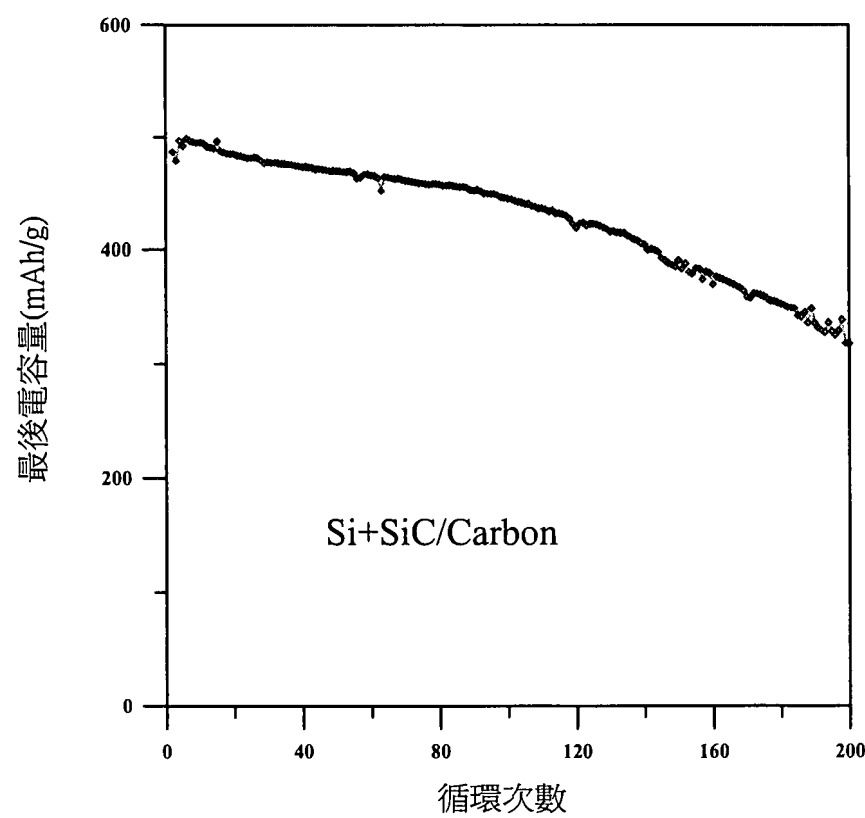


圖 17

grain and the carbon film are electrically connected with each other by the conductive carbon fiber, and the conductive carbon fiber is extended from the inside of the space to the outside of the space. The energy storage composite particle has high capacity, high coulomb efficiency and long cycle life. Besides, a battery anode material and a battery with the above energy storage composite particles are also provided.

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：儲能複合粒子

110：碳膜

120：導電碳材

130：儲能顆粒

130a：奈米矽基顆粒

130b：奈米異質複合顆粒

140：導電碳鬚

S：空間

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