



(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 I546255 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：103117304

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 16 日

(51)Int. Cl. : *C01B33/023 (2006.01)* *C01B33/025 (2006.01)*
H01M4/36 (2006.01) *H01M4/134 (2010.01)*
H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/05/16 南韓 10-2013-0055885

(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：韓璣範 HAN, GI BEOM (KR)；朴洪奎 PARK, HONG KYU (KR)；鄭王謨 JUNG, WANG MO (KR)；姜盛中 KANG, SUNGJOONG (KR)；趙治皓 JO, CHIHO (KR)；柳志勳 RYU, JIHOON (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201230475A CN 101299989A

CN 102145890A CN 103094538A

2012 年出版，Langmuir.，Vol. 28 (39)，p.13783~13787，「Synthesis of Submicrometer Hollow Particles with a Nanoscale Double-Layer Shell Structure」，Yingqing Wang 等撰寫

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：7 共 37 頁

(54)名稱

中空以矽為底質之顆粒，其製法和用於含有彼之鋰二次電池的陽極活性材料

A HOLLOW SILICON-BASED PARTICLE, PREPARATION METHOD THEREOF AND ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING THE SAME

(57)摘要

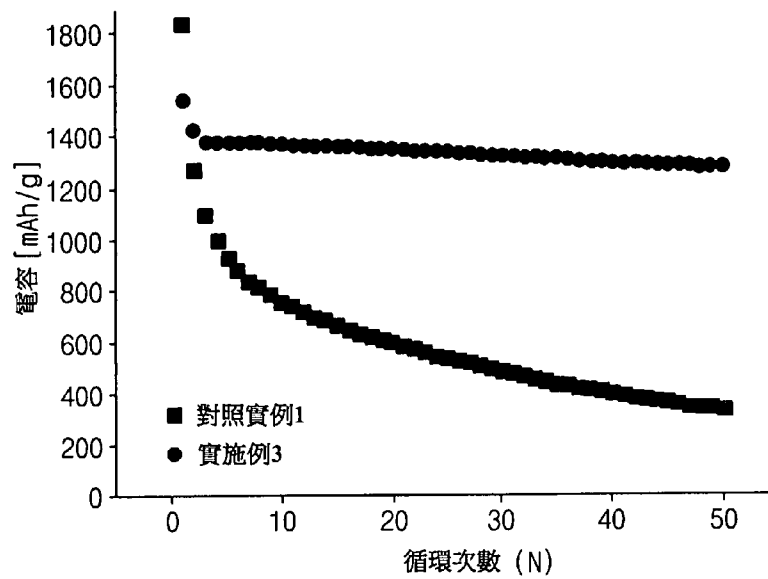
本發明提供一種中空以矽為底質之顆粒，其包括包含中空核心部分之矽(Si)或氧化矽(SiO_x，0<x<2)，其中該中空核心部分的尺寸為 5nm 至 45μm；及其新穎製備方法。在以矽為底質之顆粒中形成中空，及可能引發該以矽為底質之顆粒之向內/向外的體積膨脹。如此，可減少該以矽為底質之顆粒之向外的體積膨脹，及鋰二次電池之電容性質及壽命特徵可獲改善。根據本發明之中空以矽為底質之顆粒的新穎製法，大量製造是可行的，製造速率與常用化學氣相沉積(CVD)法或氣液固(VLS)法相比時較迅速，及本發明之製法考慮到程序及安全性時較有利。

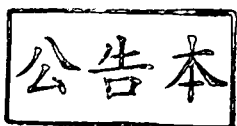
A hollow silicon-based particle including silicon (Si) or silicon oxide (SiO_x, 0<x<2) particle including a hollow core part therein, wherein a size of the hollow core part is from 5 nm to 45 μm, and a novel preparation method thereof are provided. Hollow is formed in the silicon-based particle, and volume expansion to the inward/outward of the silicon-based particle may be induced. Thus, the volume expansion of the silicon-based particle to the outward may be decreased, and the capacity properties and the life characteristics of a lithium secondary battery may be improved. According to the novel preparation method

of the hollow silicon-based particle of the present invention, mass production is possible, producing rate is faster when compared to a common chemical vapor deposition (CVD) method or a vapor-liquid-solid (VLS) method, and the preparation method of the present invention is favorable when considering processes and safety.

指定代表圖：

圖 7





發明摘要

※申請案號：103117304

※申請日：103 年 05 月 16 日

【發明名稱】(中文/英文)

中空以矽為底質之顆粒，其製法和用於含有彼之鋰二次電池的陽極
活性材料

A hollow silicon-based particle, preparation method thereof and anode
active material for lithium secondary battery including the same

【中文】

本發明提供一種中空以矽為底質之顆粒，其包括包含中空核心部分之矽（Si）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ），其中該中空核心部分的尺寸為 5 nm 至 45 μm ；及其新穎製備方法。在以矽為底質之顆粒中形成中空，及可能引發該以矽為底質之顆粒之向內/向外的體積膨脹。如此，可減少該以矽為底質之顆粒之向外的體積膨脹，及鋰二次電池之電容性質及壽命特徵可獲改善。根據本發明之中空以矽為底質之顆粒的新穎製法，大量製造是可行的，製造速率與常用化學氣相沉積（CVD）法或氣液固（VLS）法相比時較迅速，及本發明之製法考慮到程序及安全性時較有利。

CO1B 3/023

CO1B 23/025

H01M 4/36

H01M 4/34

H01M 10/052

【 英文 】

A hollow silicon-based particle including silicon (Si) or silicon oxide (SiO_x , $0 < x < 2$) particle including a hollow core part therein, wherein a size of the hollow core part is from 5 nm to 45 μm , and a novel preparation method thereof are provided. Hollow is formed in the silicon-based particle, and volume expansion to the inward/outward of the silicon-based particle may be induced. Thus, the volume expansion of the silicon-based particle to the outward may be decreased, and the capacity properties and the life characteristics of a lithium secondary battery may be improved. According to the novel preparation method of the hollow silicon-based particle of the present invention, mass production is possible, producing rate is faster when compared to a common chemical vapor deposition (CVD) method or a vapor-liquid-solid (VLS) method, and the preparation method of the present invention is favorable when considering processes and safety.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(7)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)

中空以矽為底質之顆粒，其製法和用於含有彼之鋰二次電池的陽極活性材料

A hollow silicon-based particle, preparation method thereof and anode active material for lithium secondary battery including the same

相關申請案之相互引用

[0001] 本申請案主張 2013/5/16 於韓國智慧財產局 (Korean Intellectual Property Office) 申請之韓國專利申請案 10-2013-0055885 號的優先權，該案係以引用方式併入本文中。

【技術領域】

[0002] 本發明關於中空以矽為底質之顆粒、其製法及用於含有彼之鋰二次電池的陽極活性材料。

【先前技術】

[0003] 近來作為可攜小型電子裝置之電源而受到矚目鋰二次電池係使用有機電解質且具有展現比使用鹼性水溶液的一般電池高 2 倍或更高之較高放電電壓的高能量密度之電池。

[0004] 廣泛使用石墨作為鋰二次電池之陽極材料，

然而，石墨具有 372 mAh/g 之每單位重量電容，因此難以製造具有高電容之鋰二次電池。

[0005] 展現比石墨高電容之陽極活性材料（即，與鋰電化學地形成合金之材料（鋰合金化材料），諸如矽、錫、其氧化物等）展現大於或等於約 1,000 mAh/g 之高電容及 0.3 至 0.5 V 之低充電及放電電壓。如此，該材料作為用於鋰二次電池之陽極活性材料而受到矚目。

[0006] 然而，上述材料具有引發結晶結構改變及在與鋰電化學形成合金期間使體積增加之瑕疵。在此情況下，於充電及放電期間在藉由塗覆粉末所形成之電極活性材料之間或電極活性材料與電流收集器之間會發生物理接觸損失，及根據充電及放電循環之進展的鋰二次電池之電容降低會相當大。

[0007] 因此，為了製造具有高電容之鋰二次電池，需要發展可有效控制體積改變的新穎矽材料，及必須有具有良好電容、效率及循環壽命特徵及可經一般陽極更換的陽極。

【發明內容】

[0008] 本發明之態樣提供中空以矽為底質之顆粒，其藉由最小化該以矽為底質之顆粒的體積膨脹而製造具有獲改良之電容性質及壽命特徵的鋰二次電池。

[0009] 本發明其他態樣提供一種用於製備中空以矽為底質之顆粒的方法。

[0010] 本發明其他態樣提供一種含有該中空以矽為底質之顆粒之陽極活性材料及陽極。

[0011] 本發明其他態樣提供一種含有該陽極之鋰二次電池。

[0012] 根據本發明之態樣，提供一種中空以矽為底質之顆粒，其包括包含中空核心部分之矽（Si）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ），其中該中空核心部分的尺寸為 5 nm 至 45 μm 。

[0013] 根據本發明其他態樣，提供一種製備中空以矽為底質之顆粒之方法，其包括以下步驟：i) 製備聚合物模板，ii) 使用以矽為底質之前驅物對該聚合物模板的表面塗覆 SiO_2 ，iii) 藉由移除該聚合物模板而獲得中空 SiO_2 顆粒，及 iv) 藉由使用鹼金屬或鹼土金屬還原該中空 SiO_2 顆粒及酸處理所得產物而獲得中空矽（Si）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ）。

[0014] 根據本發明其他態樣，提供藉由上述製法所製備之中空以矽為底質之顆粒。

[0015] 此外，根據本發明其他態樣，提供含有中空以矽為底質之顆粒之陽極活性材料、陽極及鋰二次電池。

[0016] 根據本發明一實施態樣，在以矽為底質之顆粒中形成中空，及可將體積膨脹引導入該以矽為底質之顆粒內部部分且可限制該以矽為底質之顆粒向外體積膨脹。如此，鋰二次電池之電容性質及壽命特徵可獲得改善。

[0017] 根據本發明其他實施態樣之中空以矽為底質

之顆粒另外包括在該顆粒之內壁上的第一碳塗層，因此可強化機械性質，及可安定地維持滾動期間之顆粒結構。

[0018] 根據本發明其他實施態樣之中空以矽為底質之顆粒另外包括在該顆粒之外壁上或在該顆粒之內壁及外壁上的碳塗層，因此可強化機械性質，即使在充電及放電進展期間之電極膨脹之後亦能賦予良好導電性，及限制與電解質的副反應，從而改善鋰二次電池之性能。

[0019] 此外，根據用於製備本發明之中空以矽為底質之顆粒的方法，大量製造是可行的，及製造速率與常用化學氣相沉積（CVD）法或氣液固（VLS）法相比時較迅速，及本發明之方法考慮到程序及安全性時較有利。

【圖式簡單說明】

[0020] 附圖圖示本發明較佳實施態樣且係包括以提供對於本發明之進一步瞭解。然而，本發明可以不同形式具體化，且不應解釋為局限於該等附圖。

圖1圖示根據本發明一實施態樣之用於製備中空以矽為底質之顆粒的方法；

圖2圖示根據本發明一實施態樣之用於製備含有在矽（Si）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ）顆粒的內壁上的第一碳塗層之中空以矽為底質之顆粒的方法；

圖3圖示根據本發明一實施態樣之用於製備在矽（Si）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ）顆粒的外壁上包括第二碳塗層之中空以矽為底質之顆粒的方法；

圖 4 圖示根據本發明一實施態樣之用於製備在矽（Si）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ）顆粒的內壁及外壁上包括第一及第二碳塗層之中空以矽為底質之顆粒的方法；

圖 5 圖示 1）在形成中空之前的聚合物模板上及 2）塗覆在該聚合物模板之表面上的 SiO_2 顆粒的 SEM 照片影像；

圖 6 圖示本發明之實施例 1 及 2 中所製備之中空以矽為底質之顆粒的橫斷面之 SEM 照片影像；及

圖 7 為圖示本發明之實施例 3 中所製造之鋰二次電池的電容性質相對於循環次數之圖。

【實施方式】

[0021] 茲參考附圖詳細說明本發明之範例實施態樣。

[0022] 此處，將可進一步瞭解除非本文中明確界定，否則用語（諸如常用字典中所定義者）應闡釋為具有與其在相關技術內容中之意思一致的意思，而不闡釋為理想化或過度正式之意義。

[0023] 根據本發明一實施態樣之中空以矽為底質之顆粒包括具有中空核心部分的矽（Si）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ）顆粒，且該中空核心部分之尺寸為 5 nm 至 45 μm 。

[0024] 通常，以矽為底質之材料與以碳為底質之材料相較時展現高電容性質，然而其於吸收及儲存鋰期間引發晶體結構改變且造成其體積膨脹。當該以矽為底質之材料吸收及儲存最大量的鋰時，該鋰會轉化成 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ，及會

因充電而產生體積膨脹。在此情況下，因充電所致之體積增加比可為體積膨脹之前的矽體積之約4.12倍。

[0025] 由於根據本發明一實施態樣在以矽為底質之顆粒中形成中空，可將體積膨脹引導入該以矽為底質之顆粒內部部分。如此，可使該以矽為底質之顆粒之向外的體積膨脹最小化，及鋰二次電池之電容性質及壽命特徵可獲改善。

[0026] 在根據本發明一實施態樣之中空以矽為底質之顆粒中，該以矽為底質之顆粒可為矽（Si）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ）顆粒。

[0027] 在根據本發明一實施態樣之中空以矽為底質之顆粒中，該中空核心部分之尺寸可為5 nm至45 μm ，及較佳可為100 nm至10 μm 。該中空核心部分之尺寸可意指該中空的直徑。

[0028] 在該中空核心部分之直徑小於5 nm的情況下，該中空之尺寸太小，及充電及放電期間該中空以矽為底質之顆粒向外膨脹速率會相會較大，及該以矽為底質之顆粒的體積膨脹之減少效果整體而言會不明顯。在中空核心部分之直徑超過45 μm 的情況下，中空核心部分之直徑會增加，及中空以矽為底質之顆粒之粒度整體上會增加。在此情況下，介於顆粒之間及介於顆粒與電極收集器之間的黏合性質會根據鋰二次電池反覆充電及放電而惡化，從而使循環性質惡化。

[0029] 此外，根據本發明一實施態樣之中空以矽為

底質之顆粒的直徑整體為 10 nm 至 50 μm ，較佳為 100 nm 至 15 μm 。在該中空以矽為底質之顆粒中，該氧化矽顆粒之直徑儘可能小以使各顆粒之膨脹方向無序最大化而防止因鋰離子充電所致的該粒子之膨脹。在中空以矽為底質之顆粒之直徑整體超過 50 μm 的情況下，膨脹變嚴重，且介於顆粒之間及介於顆粒與電流收集器之間的黏合性質會根據反覆充電及放電而惡化，從而顯著降低循環性質。

[0030] 根據本發明一實施態樣之中空以矽為底質之顆粒可另外包括在矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒的內壁上之第一碳塗層。

[0031] 根據本發明一實施態樣，經由另外包括在該矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒內壁上的第一碳塗層可強化該顆粒之機械性質。如此，該顆粒不會因滾動而破裂或變形且可安定地維持該顆粒結構及其性質。

[0032] 第一碳塗層之厚度可為 5 nm 至 100 nm，較佳為 5 nm 至 50 nm。該第一碳塗層之厚度需要小於該中空之半徑。在該第一碳塗層之厚度超過 100 nm 的情況下，於充電及放電期間在該中空內部方向的體積膨脹之引發效果會不明顯。

[0033] 根據本發明一實施態樣，可將碳部分包括在該中空以矽為底質之顆粒中的矽或氧化矽顆粒中，且碳之數量以該中空以矽為底質之顆粒的總數量計可為約 0 重量 % 至 5 重量 %。

[0034] 此外，包括在顆粒之內壁上形成的第一碳塗

層之中空以矽為底質之顆粒可包括以該中空以矽為底質之顆粒的總數量計為約5重量%至50重量%之碳。

[0035] 根據本發明一實施態樣之中空以矽為底質之顆粒可另外包括在矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒的外壁上之第二碳塗層。

[0036] 根據本發明一實施態樣，經由另外包括在該矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒外壁上的第二碳塗層可強化該顆粒之機械性質。如此，該顆粒之機械性質可獲得強化，且該顆粒不會因滾動而破裂或變形及可安定地維持該顆粒結構及其性質。此外，由於具有良好導電性之碳塗層存在該顆粒的外壁上，其導電性可進一步獲得改善。

[0037] 第二碳塗層之厚度可為5 nm至100 nm，較佳為5 nm至50 nm。在第二碳塗層之厚度小於5 nm的情況下，因碳塗層造成之導電性提高效果會不明顯，及當應用於活性材料時其與電解質之反應性可能高，從而使初始效率惡化。在第二碳塗層之厚度超過100 nm的情況下，非晶形碳塗層之厚度太大，鋰的移動會受抑制，及電阻會提高。此外，顆粒之表面會硬化，及電極之製造程序會變困難。

[0038] 根據本發明一實施態樣之中空以矽為底質之顆粒可包括矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒的內壁上之第一碳塗層，及可另外包括在其外壁上之第二碳塗層。

[0039] 在矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒之內壁及外壁上所形成的第一碳塗層及第二碳塗層之總碳含量以該中空以矽為底質之顆粒的總數量計可為約 0.5 重量% 至約 70 重量%。

[0040] 根據本發明一實施態樣，矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒包括在其內壁及外壁二者上之碳塗層，且機械性質可獲強化及可獲得良好導電性。此外，可抑制與電解質之副反應，及鋰二次電池之性能可獲得進一步改善。

[0041] 根據本發明用於製備中空以矽為底質之顆粒之方法係示於圖 1 及 2，且將詳細解釋。

[0042] 參考圖 1 及 2，根據本發明一實施態樣之中空以矽為底質之顆粒可包括以下步驟：i) 製備聚合物模板；ii) 使用以矽為底質之前驅物對該聚合物模板的表面塗覆 SiO_2 顆粒；iii) 藉由移除該聚合物模板而獲得中空 SiO_2 顆粒；及 iv) 藉由使用鹼金屬或鹼土金屬還原該中空 SiO_2 顆粒及酸處理該經還原之產物而獲得中空矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒。

[0043] 更特別的，上述步驟 i) 係用於製備聚合物模板。根據本發明一實施態樣所使用之聚合物模板可包括選自由以下所組成之群組中的至少一者：以聚丙烯腈為底質、以聚乙烯為底質、以聚苯乙烯為底質、以聚氯乙烯為底質、以聚(甲基)丙烯酸為底質、以聚(甲基)丙烯酸甲酯為底質、以聚(甲基)丙烯酸乙酯為底質、以聚(甲

基) 丙烯酸丁酯為底質、以聚(甲基)丙烯酸己酯為底質、以聚(甲基)丙烯酸十二酯為底質、以聚(甲基)丙烯酸十八酯為底質、以聚(甲基)丙烯酸苯甲酯為底質、以聚(甲基)丙烯酸環己酯為底質、以聚丙烯醯胺為底質及以聚乙酸乙烯酯為底質之聚合物，以及藉由聚合乙烯基為底質之單體所獲得的聚合物。較佳地，可使用以聚丙烯腈為底質之聚合物。該以聚丙烯腈為底質之聚合物較佳可為聚(丙烯腈-氯化[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲銨)(P(AN-MTC))。尤其是，當P(AN-MTC)在矽(Si)或氧化矽(SiO_x , $0 < x < 2$)顆粒之內壁上形成第一碳塗層時，可獲得高碳化產率，而以P(AN-MTC)為更佳。

[0044] 根據本發明一實施態樣，該聚合物模板可藉由乳化聚合使用聚合引發劑而製造。例如，P(AN-MTC)可藉由使用丙烯腈及氯化[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲銨(MTC)單體與聚合引發劑並使用水作為介質於 50°C 至 70°C 下藉由乳化聚合而製備。聚合引發劑無特殊限制，且可包括例如(二氫氯化2,2'-偶氮雙(2-甲基丙甲脒基))(AIBA)。

[0045] 上述步驟ii)係用於藉由混合聚合物模板與以矽為底質之前驅物而對該聚合物模板的表面塗覆 SiO_2 。

[0046] 以矽為底質之前驅物可為芳族以矽為底質之烷氧化物化合物或直鏈烷氧化矽化合物。聚合物模板及以矽為底質之前驅物可與有機溶劑混合，攪拌約10分鐘至約

72小時，及乾燥以在該聚合物模板的表面上形成 SiO_2 。

[0047] 該攪拌可在大氣或惰性氛圍（諸如氬）下進行而無限制。

[0048] 有機溶劑可為醇或四氫呋喃（THF）。

[0049] 根據本發明一實施態樣，芳族烷氧化矽化合物較佳可包括選自由以下所組成之群組中的至少一者：苯基三乙氧基矽烷（PTES）、苯基三甲氧基矽烷（PTMS）、二苯基二乙氧基矽氧烷（DDES）及二苯基二甲氧基矽烷（DDMS）。

[0050] 根據本發明一實施態樣之直鏈烷氧化矽化合物較佳可包括選自由以下所組成之群組中的至少一者：原矽酸四乙酯（TEOS）、原矽酸四甲酯、（TMOS）、原矽酸四丙酯（TPOS）及原矽酸四丁酯（TBOS）。較佳地，可使用TEOS、TMOS。

[0051] 根據本發明一實施態樣，根據100重量份該有機溶劑計，可使用0.1至20重量份，及較佳可使用0.5至10重量份之芳族烷氧化矽化合物或直鏈烷氧化矽化合物。在該芳族烷氧化矽化合物或該直鏈烷氧化矽化合物之數量超過20重量份的情況下，在聚合物模板之表面上所形成的 SiO_2 顆粒之尺寸會不均勻，及在該數量少於0.1重量份之情況下，水解不會發生，及該等程序之進行可能有困難。

[0052] 根據本發明一實施態樣，該以矽為底質之前驅物：聚合物模板之比以重量計為可1:1至19。

[0053] 上述步驟iii）係用於藉由去除聚合物模板而

形成中空 SiO_2 顆粒。

[0054] 藉由去除聚合物模板而在矽顆粒中形成中空可藉由於約 300°C 至約 $1,400^\circ\text{C}$ 下加熱而去除該聚合物模板來進行。

[0055] 圖 1 圖示一種用於製備中空以矽為底質之顆粒的方法，其中藉由在大氣條件下經由加熱去除聚合物模板而在矽或氧化矽顆粒中形成中空核心部分，及圖 2 為一種藉由在惰性氣體氛圍下經由碳化程序去除聚合物模板而製備在矽或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 之內壁上包括第一碳塗層的中空以矽為底質之顆粒之方法。

[0056] 圖 1 中，於上述步驟 ii) 中所獲得塗覆在聚合物模板之表面上的 SiO_2 顆粒係在大氣條件於 300°C 至 $1,400^\circ\text{C}$ ，較佳於 300°C 至 $1,000^\circ\text{C}$ ，及更佳於 400°C 至 800°C 下熱處理 1 至 24 小時以去除該聚合物模板。

[0057] 圖 2 中，於上述步驟 ii) 中所獲得塗覆在聚合物模板之表面上的 SiO_2 顆粒係在惰性氛圍（諸如氬、氦或氮）下於 300°C 至 $1,400^\circ\text{C}$ ，較佳於 300°C 至 $1,200^\circ\text{C}$ 及更佳於 400°C 至 $1,000^\circ\text{C}$ 下碳化以去除該聚合物模板。

[0058] 根據本發明一實施態樣，可藉由在圖 2 所示之碳化程序藉由去除聚合物模板而在矽或氧化矽顆粒之內壁上進一步形成第一碳塗層。

[0059] 上述步驟 iv) 係用於還原二氧化矽 (SiO_2) 及酸處理。將在上述步驟 iii) 中所形成之內壁上包括第一碳塗層的中空 SiO_2 顆粒或中空 SiO_2 顆粒與鹼金屬或鹼土金屬

混合，在惰性氛圍下熱處理以還原 SiO_2 。該還原較佳可在惰性氛圍（諸如氬）之下進行，及該熱處理可在 350°C 至 $1,400^\circ\text{C}$ ，及較佳為 500°C 至 $1,000^\circ\text{C}$ 之溫度進行1分鐘至100小時。當熱處理條件與上述條件有所偏差時， SiO_2 之還原會不充分，或無法獲得過高溫度或時間所造成的經濟效益。

[0060] 根據本發明一實施態樣，鹼金屬或鹼土金屬係用作還原劑。鹼金屬可包括鋰、鈉、鉀、銣、鉍或銩，而鹼土金屬可包括鈹、鎂、鈣、鋇、鋇或鐳。鹼金屬或鹼土金屬之數量根據中空 SiO_2 顆粒的總數量計可為10重量%至200重量%。

[0061] 此外，藉由酸處理如此還原之產物，可獲得內壁上包括第一碳塗層的中空 Si 或 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）（圖1），或中空 Si 或 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）。用於該酸處理之酸可包括氫氯酸、硫酸、磷酸、乙酸、硝酸等，及該等酸可作為酸之水溶液狀態使用。

[0062] 根據本發明一實施態樣，可使用中空矽（ Si ）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ）顆粒，及圖1及圖2中所製造於顆粒之內壁上包括第一碳塗層的中空以矽為底質之顆粒作為陽極活性材料。或者，圖1及2中所製造之（ Si ）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ）顆粒的外壁可如圖3及4所示經碳塗覆，以及可製造顆粒之外壁上另外包括第二碳塗層的中空以矽為底質之顆粒並用作陽極活性材料。

[0063] 特別是，如圖3及4所示，於進行上述步驟iv）之後，可進一步包括藉由混合中空矽（ Si ）或氧化矽

(SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒與碳前驅物及熱處理而以碳塗覆該中空矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒的外壁之步驟，以使該中空矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒的外壁上可另外包括第二碳塗層。

[0064] 根據本發明一實施態樣之碳塗層可藉由將碳前驅物分散在溶劑中，混合該分散液與中空矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒、乾燥及熱處理而形成。

[0065] 該碳前驅物可為可藉由熱處理產生碳之任一者而無限制，例如，可使用瀝青或以烴為底質之材料。該以烴為底質之材料可包括糠醇或酚樹脂。

[0066] 此外，用於形成碳塗層之溶劑可為例如 THF 或醇，及塗層之煅燒可在例如 300°C 至 $1,400^\circ\text{C}$ 之熱處理溫度範圍中進行。

[0067] 根據用於本發明之中空以矽為底質之顆粒的製法，大量製造是可行的，及製造速率與常用 CVD 法或 VLS 法相比時較迅速，以及考慮到程序或安全性時較有利。

[0068] 根據本發明一實施態樣，提供藉由上述方法所製備的中空以矽為底質之顆粒。

[0069] 此外，本發明包括含有該以矽為底質之顆粒的陽極活性材料。

[0070] 此外，本發明包括含有該陽極活性材料之陽極。

[0071] 根據本發明一實施態樣之陽極可藉由本技術

中已知的一般方法製造。例如，藉由將含有中空以矽為底質之顆粒的陽極活性材料與溶劑及視情況需要之黏合劑及導電劑混合與攪拌而製備漿體。然後，將該漿體塗覆在金屬材料之電流收集器上、壓製及乾燥以製造陽極。

[0072] 根據本發明一實施態樣，使用黏合劑以黏合陽極活性材料顆粒以維持模製體，且包括聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVdF）、苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）等。該黏合劑分類為以溶劑為底質之黏合劑（使用有機溶劑作為溶劑的黏合劑），其通常包括PVdF，以及以水為底質之黏合劑（使用水作為溶劑之黏合劑），其通常包括選自由以下所組成之群組中的至少一者：丙烯腈-丁二烯橡膠、SBR及丙烯酸系橡膠。該以水為底質之黏合劑較經濟、對生態友善及對工作人員無害，以及相較於該以溶劑為底質之黏合劑具有高黏合效果，及在該以水為底質之黏合劑中每相同體積的活性材料之比可提高。如此，可獲得高電容。作為該以水為底質之黏合劑，以SBR為佳。

[0073] 根據本發明一實施態樣，鋰二次電池之陽極可另外包括黏度提高劑以控制黏度。該黏度提高劑可為以纖維素為底質之化合物，及可包括由以下所組成之群組中的至少一者：羧甲基纖維素（CMC）、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素及羥丙基纖維素。根據本發明一實施態樣，較佳黏度提高劑為CMC。

[0074] 根據本發明一實施態樣，導電劑可包括由以

下所組成之群組中的至少一者：天然石墨、合成石墨、碳黑、乙炔黑、Ketjen Black、槽黑、爐黑、燈黑、熱碳黑、奈米碳管、富勒烯、碳纖維、金屬纖維、氟化碳、鋁、鎳粉末、氧化鋅、鈦酸鉀、氧化鈦及聚伸苯衍生物。較佳地，可使用碳黑。

[0075] 根據本發明一實施態樣之陽極收集器包括例如藉由使用銅、金、鎳、銅合金或其組合所製造的箔，而無限制。

[0076] 此外，本發明提供包括陰極、上述陽極、配置於該陰極與該陽極之間的隔板及包括溶解於其中之鋰鹽的電解質之鋰二次電池。

[0077] 根據本發明一實施態樣之鋰二次電池可包括一般鋰二次電池，諸如鋰金屬二次電池、鋰離子二次電池、鋰聚合物二次電池或鋰離子聚合物二次電池。

[0078] 本發明之鋰二次電池可藉由本技術中已知的一般方法製造。例如鋰二次電池可藉由將多孔隔板插入陰極與陽極之間並注入包括溶解於其中之鋰鹽的電解質而製造。

[0079] 根據本發明一實施態樣之陰極可藉由本技術中已知的一般方法製造。例如，漿體可藉由將陰極活性材料與溶劑、黏合劑、導電劑及視需要之分散劑混合及攪拌而製備。然後，將該漿體塗覆在金屬材料之電流收集器上、壓製及乾燥以製造陰極。

[0080] 陰極係藉由將陰極活性材料塗覆在陰極收集

器上及乾燥而製造。在此情況下，含鋰之過渡金屬氧化物較佳可用作陰極活性材料，及可包括由以下所組成之群組中的至少一者： $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0.5 < x < 1.3)$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2(0.5 < x < 1.3)$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2(0.5 < x < 1.3)$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4(0.5 < x < 1.3)$ 、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1)$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 < y < 1)$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$ 、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_{5a}\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2)$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$ 、 $\text{Li}_x\text{CoPO}_4(0.5 < x < 1.3)$ 及 $\text{Li}_{5x}\text{FePO}_4(0.5 < x < 1.3)$ 。該含鋰過渡金屬氧化物可以金屬（諸如鋁（Al）及金屬氧化物塗覆。此外，除了該含鋰過渡金屬氧化物以外，可使用硫化物、硒化物及鹵化物。

[0081] 電流收集器之金屬材料可為具有高導電性且在電池之電壓範圍內無反應性的任何金屬，而且電極活性材料之漿體可輕易附著於其上。陰極收集器可為藉由鋁、鎳或其組合所製造的箔，而無限制。

[0082] 用於製造陰極之溶劑可包括有機溶劑，諸如 N-甲基吡咯啉酮（NMP）、二甲基甲醯胺（DMF）、丙酮、二甲基乙醯胺等及水。該等溶劑可單獨使用或作為二或更多者之混合物使用。考慮漿體之塗覆厚度、製造產率等，溶劑之數量可決定為充分分散電極活性材料、黏合劑

及導電劑的程度。

[0083] 此外，隔板可為用作一般隔板的一般多孔聚合物膜，例如藉由使用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等所製造的多孔聚合物膜。該多孔聚合物膜可單獨使用或藉由將其堆疊使用。此外，可使用一般多孔非織，例如藉由使用具有高熔點之玻璃纖維、聚對苯二甲酸乙二醇纖維等所獲得之不織布，而無限制。

[0084] 包括在本發明所使用之電解質中的鋰鹽可為常用於鋰二次電池之電解質的任一者。例如，鋰鹽之陰離子可為由以下所組成之群組中的至少一者： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 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 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 。

[0085] 本發明中所使用之電解質可包括當製造一般鋰二次電池時可使用的有機液態電解質、無機液態電解質、固態聚合物電解質、凝膠型聚合物電解質、固態無機電解質、熔融型無機電解質等，而無限制。

[0086] 本發明之鋰二次電池的外觀無特別限制，及可為使用罐之圓筒型、稜柱型、袋型或硬幣型。

[0087] 本發明之鋰二次電池可用作各種不同電子產

品的電源。該鋰二次電池可用於例如可攜式電話、行動電話、遊戲機、可攜式電視、膝上型電腦、計算機等，而無限制。

[0088] 以下茲參考實例實施態樣及對照實例實施態樣更詳細解釋本發明。然而，本發明可以許多不同形式具體化，且不應解釋為限於本文中所闡述之實施態樣。提供本發明之範例實施態樣以對於具有本技術平均知識的人員完整解釋本發明。

實例 1：製備中空氧化矽顆粒

<步驟 (i)：製備聚合物模板>

[0089] 丙烯腈及 MTC 係以 50:1 重量份使用，及使用水作為介質。乳化聚合係使用 0.4 g 之 AIBA 聚合引發劑於 60°C 下進行 18 小時。如此獲得之產物係經離心處理以去除殘留材料及獲得 P (AN-MTC) 之聚合物模板。

<步驟 (ii)：使用 SiO₂ 塗覆聚合物模板之表面>

[0090] 以 1:1 之重量比混合上述步驟 (i) 所製備之 P (AN-MTC) 與 TEOS，並於其中混入 1,400 g 之乙醇。如此獲得之混合物係在大氣條件下於室溫下攪拌 5 分鐘，且藉由滴加於其中緩慢添加 34% 氨水溶液與去離子水 (DIW) 的混合物，然後於室溫下攪拌 3 小時直到產生凝膠 (gelatin) 為止。將該凝膠狀產物乾燥而獲得塗覆在聚合物模板之表面上的 SiO₂ 顆粒。

<步驟 (iii) : 去除聚合物模板>

[0091] 在上述步驟 (ii) 中所獲得於聚合物模板上之表面塗覆 SiO_2 顆粒係在大氣條件下於 800°C 下熱處理 10 小時以去除該聚合物模板及獲得具有 300 nm 直徑之中空核心部分的中空 SiO_2 顆粒。

<步驟 (iv) : 形成中空矽顆粒>

[0092] 將上述步驟 (iii) 中所獲得的 50 g 之中空 SiO_2 顆粒與 100 g 之鎂顆粒混合，及在氬氛圍下於約 650°C 熱處理 2 小時 30 分鐘。將反應物拌入 0.1 M 氫氯酸水溶液 24 小時，及使用濾紙過濾以去除 MgO 。在烘箱於 80°C 乾燥如此獲得之產物而獲得具有 300 nm 直徑之中空核心部分的中空氧化矽顆粒。

實施例 2：製備內壁上包括第一碳塗層之中空氧化矽顆粒

<步驟 (iii) : 碳化聚合物模板>

[0093] 於上述步驟 (ii) 中所獲得之塗覆在聚合物模板的表面上之 SiO_2 顆粒係藉由在氬氛圍下於 700°C 熱處理 6 小時予以碳化。結果，獲得具有 300 nm 之直徑的中空核心部分且在其內壁上包括第一碳塗層之 SiO_2 顆粒。

<步驟 (iv) : 形成中空矽顆粒>

[0094] 將 50 g 之內壁上包括第一碳塗層且在上述步驟

(iii) 中獲得的中空 SiO_2 顆粒與 100 g 之鎂顆粒混合，及在氬氛圍下於約 650°C 熱處理約 2 小時 30 分鐘。將反應物拌入 0.1 M 氫氯酸水溶液 24 小時，及使用濾紙過濾以去除 MgO 。在烘箱於 80°C 乾燥如此獲得之產物而獲得在具有 300 nm 直徑之中空核心部分的內壁上包括第一碳塗層之中空氧化矽顆粒。

實施例 3：製造陽極及鋰二次電池

製造陽極

[0095] 以 80:10:10 之重量比混合用作陽極活性材料之實施例 1 中所獲得的中空矽顆粒、作為導電劑之 super-P 及作為黏合劑之 PVdF 以製備均勻陽極活性材料組成物。

[0096] 將如此獲得之陽極活性材料組成物在銅收集器一側上塗覆至 $65\ \mu\text{m}$ 之厚度、乾燥、壓製及衝孔為特定尺寸以製造陽極。

製造鋰二次電池

[0097] 在藉由以 30:70 之體積混合碳酸乙二酯及碳酸二乙酯所獲得的非水性電解質溶劑中添加 LiPF_6 以製備 1 M LiPF_6 非水性電解質。

[0098] 使用鋰金屬箔作為相對電極，及將聚烯烴隔板配置於兩個電極之間。然後，注入電解質以製造硬幣型半電池。

實施例 4：製造陽極及鋰二次電池

[0099] 藉由進行實施例 3 中所述之相同製程來製造硬幣型半電池，但使用包括在內壁上形成之第一碳塗層及在實施例 2 中製成陽極活性材料的中空矽顆粒。

對照實例 1

[0100] 藉由進行實施例 3 中所述之相同製程來製造硬幣型半電池，但使用矽顆粒（Sigma-Aldrich）作為陽極活性材料。

實驗實例 1

<SEM 微照片影像>

[0101] 經由 SEM 微照片影像觀察實施例 1 之步驟 i) 及 ii) 中所獲得的產物，及實施例 1 及 2 所獲得之矽顆粒，且結果圖示於圖 5 及 6。

[0102] 在圖 5 中，1) 為實施例 1 之步驟 i) 中所獲得的 P (AN-MTC) 聚合物模板表面之 SEM 照片影像，及 2) 為實施例 1 之步驟 ii) 中所獲得的塗覆在 P (AN-MTC) 表面上之 SiO_2 顆粒的表面之 SEM 照片影像。

[0103] 如圖 5 所示，其可確定形成無中空之球形聚合物顆粒。

[0104] 圖 6 中，1) 為實施例 1 中所獲得之中空氧化矽顆粒的橫斷面之 SEM 照片影像，及 2) 為實施例 2 中所獲得之內壁上包括第一碳塗層的中空氧化矽顆粒之橫斷面的

SEM照片影像。

[0105] 如圖 6 所示，可確定該矽顆粒中形成中空，此與圖 5 之 SEM 照片影像不同。

實驗實例 2

<測量中空氧化矽顆粒中之碳數量>

[0106] 使用碳/硫數量分析儀（C/S 分析儀）對實施例 1 及 2 中所獲得的各中空氧化矽顆粒測量碳數量。

[0107] 結果，實施例 1 所獲得之中空氧化矽顆粒中的碳數量以該中空矽顆粒之總重量計為約 2 重量%，及包括第一碳塗層之中空矽顆粒中的碳數量以該中空矽顆粒之總重量計為約 25 重量%。

實驗實例 3

<電容性質之測試>

[0108] 為了檢驗實施例 3 所製造之硬幣型半電池的電容相對於電壓水準（V）及電容相對於充電及放電循環，實施例 3 所製造之硬幣型半電池係在 23℃ 下於 1.5 V 以 0.1 C 之恆定電流（CC）條件放電，及於 0.005 V 以 0.1 C 之 CC 條件放電，且測量電容。此製程重複 1 至 49 個循環。結果示於圖 7。

[0109] 如圖 7 所示，可確定本發明之實施例 3 所製造的硬幣型半電池在第 1 次循環至第 49 次循環未產生充電變化。由於影響循環性質的最嚴重因素為體積膨脹，可預期

關於體積膨脹之瑕疵獲得改善。反之，就對照實例 1 而言，從第 0 次循環至第 5 次循環該電容大幅下降，與實施例 3 之結果相較時，從第 49 次循環顯示降低約 3.5 倍或更高之電容。

[0110] 雖然已關於範例實施態樣顯示及描述本發明，但對熟悉本技術之人士而言很顯然在不違背附錄申請專利範圍所界定的精神與範圍下可進行修改及變化。

申請專利範圍

1. 一種中空以矽為底質之顆粒，其包含分別包括中空核心部分之矽（Si）或氧化矽（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ），及在該矽或氧化矽顆粒之內壁上的第一碳塗層，其中該中空核心部分的尺寸為 5 nm 至 45 μm ，及其中該第一碳塗層包含聚（丙烯腈-氯化[2-（甲基丙烯醯氧基）乙基]三甲銨）或其碳化產物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之中空以矽為底質之顆粒，其中該中空核心部分之尺寸為 100 nm 至 10 μm 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之中空以矽為底質之顆粒，其中該中空以矽為底質之顆粒的直徑為 10 nm 至 50 μm 。

4. 如申請專利範圍第 1 項之中空以矽為底質之顆粒，其中該第一碳塗層之厚度為 5 nm 至 100 nm，且小於該中空核心部分之半徑。

5. 如申請專利範圍第 1 項之中空以矽為底質之顆粒，其另外包含在該矽或氧化矽顆粒之外壁上的第二碳塗層。

6. 如申請專利範圍第 5 項之中空以矽為底質之顆粒，其中該第二碳塗層之厚度為 5 nm 至 100 nm。

7. 如申請專利範圍第 1 項之中空以矽為底質之顆粒，其中該矽或氧化矽顆粒另外包含在其內壁上之第一碳塗層及在其外壁上之第二碳塗層。

8. 如申請專利範圍第 7 項之中空以矽為底質之顆粒，其中該第一碳塗層及該第二碳塗層之總碳含量以該中空以矽為底質之顆粒的總數量計為約 0.5 重量% 至約 70 重量%。

9. 一種製造中空以矽為底質之顆粒之方法，其包括以下步驟：

i) 製備聚合物模板；

ii) 使用以矽為底質之前驅物對該聚合物模板的表面塗覆 SiO_2 ；

iii) 藉由移除該聚合物模板而獲得中空 SiO_2 顆粒；及

iv) 藉由使用鹼金屬或鹼土金屬還原該中空 SiO_2 顆粒及酸處理該經還原之產物而獲得中空矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒，

其中該聚合物模板包含聚(丙烯腈-氯化[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲銨)(P(AN-MTC))。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中於步驟iii)中該聚合物模板之移除係藉由在 300°C 至 $1,400^\circ\text{C}$ 加熱處理而進行。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中於步驟iii)中該聚合物模板之移除係在大氣環境下進行。

12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中於步驟iii)中該聚合物模板之移除係在惰性氛圍下進行。

13. 如申請專利範圍第9項之方法，其另外包括以下步驟：在步驟iv)之後，藉由混合中空矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒與碳前驅物且熱處理而以碳塗覆該中空矽 (Si) 或氧化矽 (SiO_x , $0 < x < 2$) 顆粒之外壁。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該碳前驅物為瀝青或以烴為底質之材料。

15. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該熱處理係在300℃至1,400℃之溫度範圍進行。

16. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該P（AN-MTC）係藉由在50℃至70℃使用丙烯腈及氯化[2-（甲基丙烯醯氧基）乙基]三甲銨（MTC）作為單體之乳化聚合製備。

17. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該以矽為底質之前驅物為芳族烷氧化矽化合物或直鏈烷氧化矽化合物。

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該芳族烷氧化矽化合物包括選自由以下所組成之群組中的至少一者：苯基三乙氧基矽烷（PTES）、苯基三甲氧基矽烷（PTMS）、二苯基二乙氧基矽氧烷（DDES）及二苯基二甲氧基矽烷（DDMS）。

19. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該直鏈烷氧化矽化合物包括選自由以下所組成之群組中的至少一者：原矽酸四乙酯（TEOS）、原矽酸四甲酯（TMOS）、原矽酸四丙酯（TPOS）及原矽酸四丁酯（TBOS）。

20. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該以矽為底質之前驅物：聚合物模板之比以重量計為1:1至19。

21. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該鹼金屬為鋰、鈉、鉀、銣、鉍或銣。

22. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該鹼土金屬為鈹、鎂、鈣、銦、鋇或鐳。

23. 一種中空以矽為底質之顆粒，其係如申請專利範圍第9項製備。

24. 一種陽極活性材料，其包含如申請專利範圍第23項之該中空以矽為底質之顆粒。

25. 一種陽極，其包含如申請專利範圍第24項之該陽極活性材料。

26. 一種鋰二次電池，其包含陰極、陽極、配置於該陰極與該陽極之間的隔板，其中該陽極為如申請專利範圍第25項之陽極。

圖式

圖 1

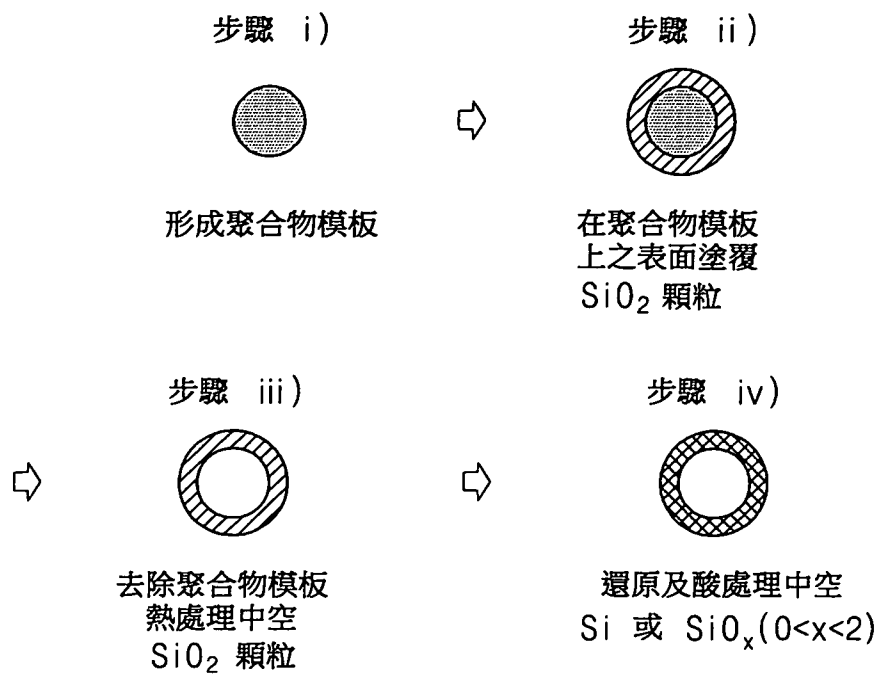


圖 2

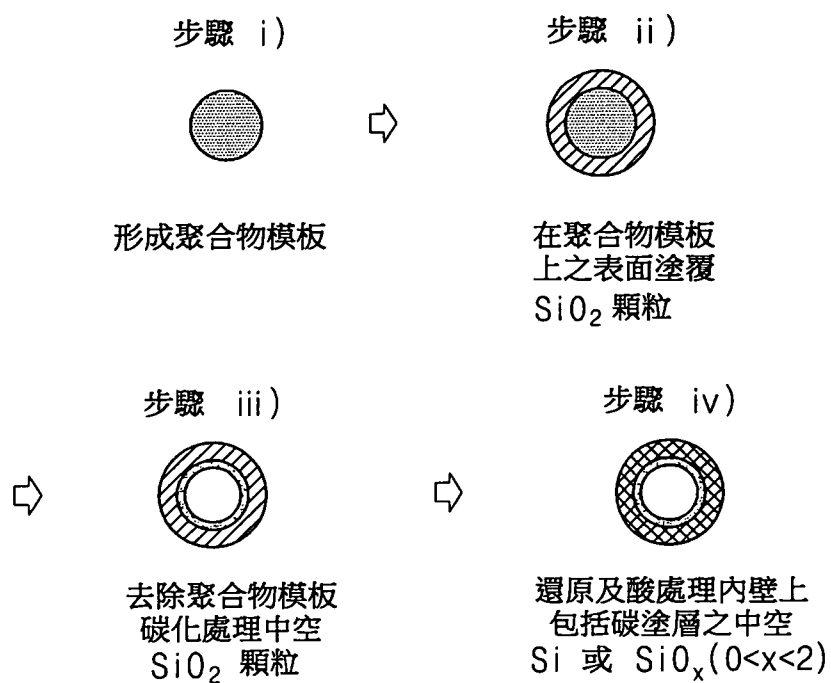


圖 3

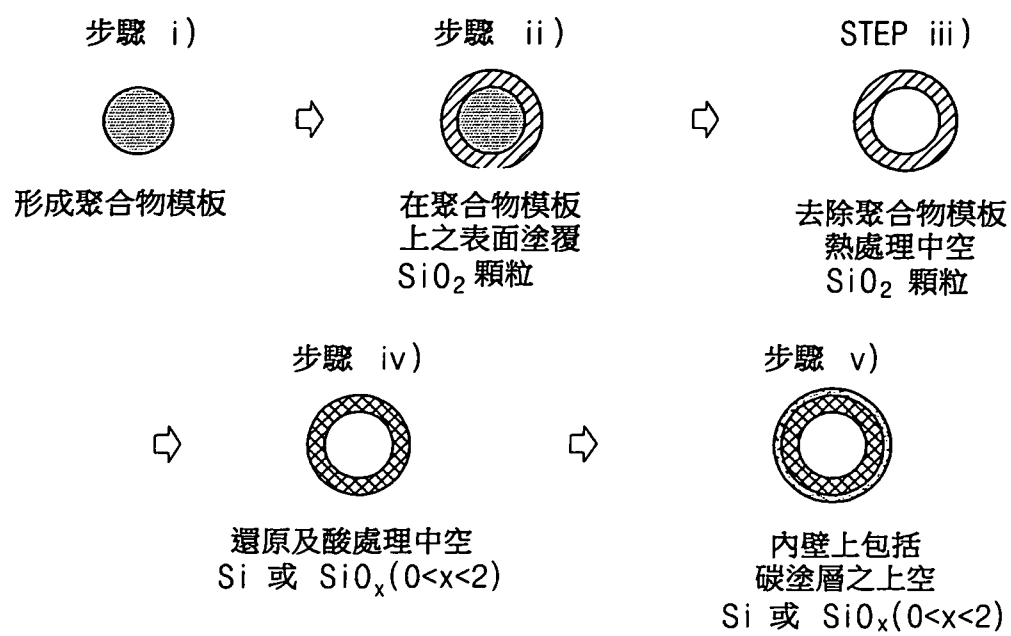


圖 4

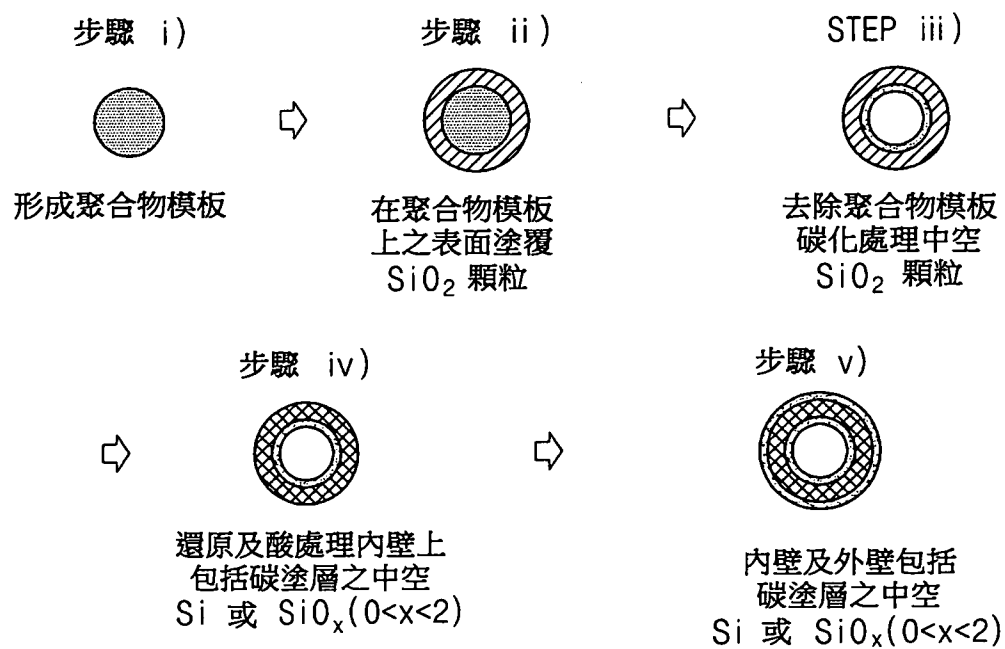


圖 7

