



(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 201410607 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：102119555

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl. : *C01B33/023 (2006.01)*

H01M10/0525(2010.01)

H01M4/38 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/01 英國

1209843.0

(71)申請人：尼克席恩公司 (英國) NEXEON LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：肯漢 雷夫 CANHAM, LEIGH (GB)；佛林德 克里斯多夫 FRIEND, CHRISTOPHER (GB)；麥克琳 威廉 MACKLIN, WILLIAM (GB)；布朗 史考特 BROWN, SCOTT (GB)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：61 項 圖式數：9 共 61 頁

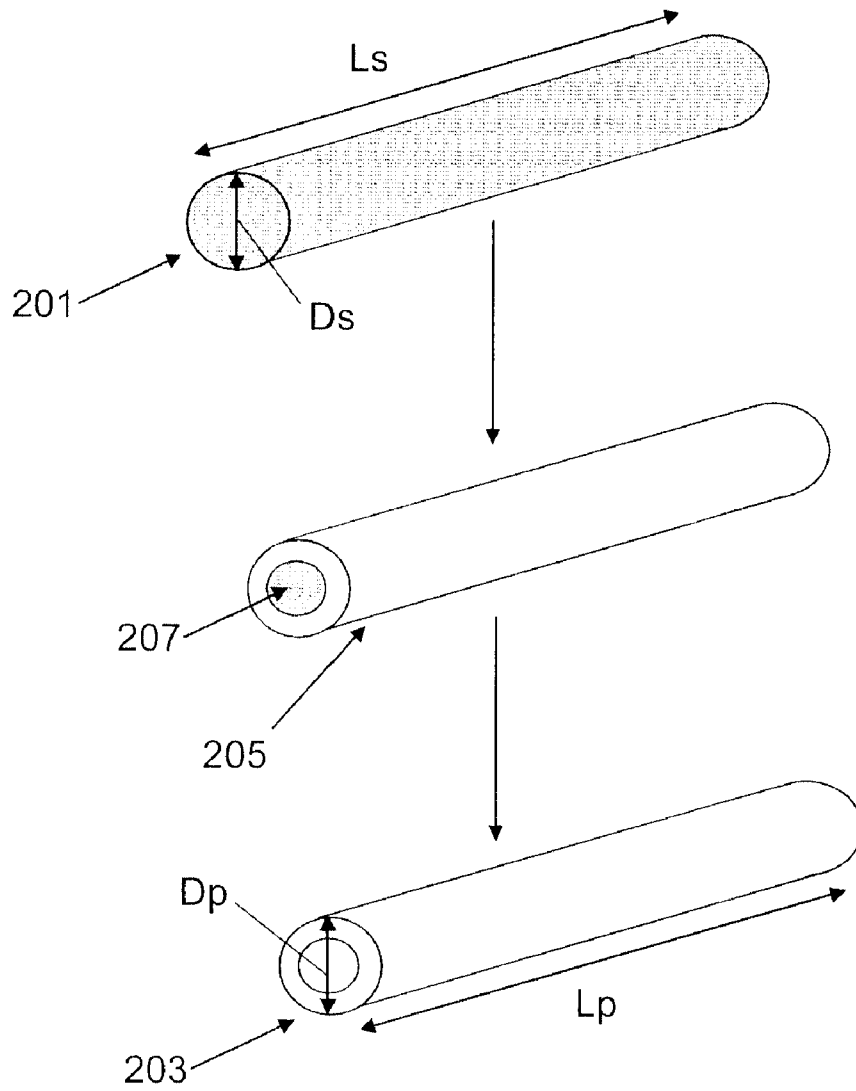
(54)名稱

形成矽的方法

METHOD OF FORMING SILICON

(57)摘要

本發明係關於一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含以下步驟：還原包含縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米之含二氧化矽微粒的微粒起始材料，或還原包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒的微粒起始材料，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米。



201：含有二氧化矽之
結構化起始材料/起始
二氧化矽

203：結構化含矽產
物/最終含矽產物

205：中間產物

207：核心

圖2B



(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 201410607 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：102119555

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl. : *C01B33/023 (2006.01)*

H01M10/0525(2010.01)

H01M4/38 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/01 英國

1209843.0

(71)申請人：尼克席恩公司 (英國) NEXEON LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：肯漢 雷夫 CANHAM, LEIGH (GB)；佛林德 克里斯多夫 FRIEND, CHRISTOPHER (GB)；麥克琳 威廉 MACKLIN, WILLIAM (GB)；布朗 史考特 BROWN, SCOTT (GB)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：61 項 圖式數：9 共 61 頁

(54)名稱

形成矽的方法

METHOD OF FORMING SILICON

(57)摘要

本發明係關於一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含以下步驟：還原包含縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米之含二氧化矽微粒的微粒起始材料，或還原包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒的微粒起始材料，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米。

發明摘要

※ 申請案號：| 0 2 1 1 9 5 5 5

※ 申請日：

102. 6. 03

※IPC 分類：

C01B	33/023	(2006.1)
H01M	10/0525	(2006.1)
H01M	4/38	(2006.1)

【發明名稱】(中文/英文)

形成矽的方法

Method of Forming Silicon

【中文】

本發明係關於一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含以下步驟：
還原包含縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米之含二氧化矽微粒的微粒起始材料，或還原包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒的微粒起始材料，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米。

【英文】

A method of forming a particulate material comprising silicon, the method comprising the step of reducing a particulate starting material comprising silica-containing particles having an aspect ratio of at least 3 : 1 and a smallest dimension of less than 15 microns, or reducing a particulate starting material comprising silica-containing particles comprising a plurality of elongate structural elements, each elongate structural element having an aspect ratio of at least 3 : 1 and a smallest dimension of less than 15 microns.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2B）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

201：含有二氧化矽之結構化起始材料/起始二氧化矽

203：結構化含矽產物/最終含矽產物

205：中間產物

207：核心

【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)

形成矽的方法

Method of Forming Silicon

【0001】

【背景】

【0002】 例如鋰離子電池組之可充電金屬離子電池組已廣泛用於諸如行動電話及膝上型電腦之攜帶型電子裝置，且在電動車輛或混合電動車輛中之應用日益增加。

【0003】 可充電金屬離子電池組具有陽極層；能夠釋放且再嵌入金屬離子之陰極層；及該等陽極層與陰極層之間的電解質。當電池組電池充滿電時，金屬離子已由含金屬離子之陰極層經由電解質傳輸至陽極層中。在鋰離子電池組之基於石墨之陽極層之情況下，鋰與石墨反應產生化合物 Li_xC ($0 \leq x \leq 1$)。石墨作為複合陽極層中之電化學活性材料具有 372 mAh/g 之最大容量。

【0004】 亦已知使用容量可高於石墨之基於矽之活性陽極材料。可提供呈纖維形式之矽。

【0005】 WO 2009010758 揭示一種如下形成矽纖維之方法：第一步驟為各向異性蝕刻矽微粒以形成具有矽核心及由核心延伸出之矽柱之微粒，及第二步驟為藉由刮削、攪動或化學蝕刻該柱狀微粒而自該有矽柱之微粒核心分離該矽柱。

【0006】 應瞭解此方法產生之矽纖維之產率（以起始材料之質量百分比計）有限，此係因為第一蝕刻步驟中蝕刻掉之起始材料之矽不能對矽纖維產物之質量有貢獻。亦可能之情況為並非所有剩餘矽核心均可再循環以進一步產生纖維，因此此舉亦不能對纖維產物之質量有貢獻。此外，形成起始材料之矽微粒並非天然可獲得且必須使用工業過程製造，由此增加了成本及碳足跡。

【0007】 Jia 等人，「Novel Three-Dimensional Mesoporous Silicon for High Power Lithium-Ion Battery Anode Material」, *Adv. Energy Mater.* 2011, 1, 1036-1039 及 Chen 等人，「Mesoporous Silicon Anodes Prepared by Magnesiothermic Reduction for Lithium Ion Batteries」, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (9) A1055-A1059 (2011)揭示藉由對二氧化矽模板進行鎂熱還原來形成中孔矽。

【0008】 Yu 等人，「Reversible Storage of Lithium in Silver-Coated Three-Dimensional Macroporous Silicon」, *Adv. Mater.* 2010, 22, 2247-2250 揭示對二氧化矽粉末進行鎂熱還原。

【0009】 Richman 等人，「Ordered Mesoporous Silicon through Magnesium Reduction of Polymer Templated Silica Thin Films」, *Nano Lett.*, Vol. 8, No. 9, 2008, 3075-3079 一種使用溶膠-凝膠二氧化矽前驅物及二嵌段共聚物模板經由蒸發誘導之自組裝（EISA），隨後藉由鎂蒸氣將二氧化矽還原成矽來製造中孔二氧化矽（SiO₂）薄膜之方法。

【0010】 本發明之目的為提供一種形成細長含矽結構之方法。

【0011】 本發明之另一目的為提供一種形成含有細長含矽結構作

為結構化微粒之要素之結構化微粒的高產率方法。

【0012】 本發明之另一目的為提供一種大規模形成細長含矽結構之可持續方法。

【0013】 本發明之另一目的為提供一種形成細長含矽結構的方法，該等結構具有使其應用效能改良的某些形狀、形式及尺寸特徵，且不易藉由其他方法大批製造。

【發明概要】

【0014】 在第一態樣中，本發明提供一種形式含矽微粒材料之方法，該方法包含以下步驟：還原包含縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米之含二氧化矽微粒之微粒起始材料，或還原包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒之微粒起始材料，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米。

【0015】 視情況，含二氧化矽微粒或細長結構要素之縱橫比為至少 5:1。

【0016】 視情況，含二氧化矽微粒或細長結構要素之最小尺寸小於 10 微米。

【0017】 視情況，含二氧化矽微粒或細長結構要素之最小尺寸小於 3 微米。

【0018】 視情況，還原起始材料中之實質上所有二氧化矽。

【0019】 視情況，矽材料之幾何表面積實質上與起始材料之幾何表面積相同。

【0020】 視情況，還原起始材料微粒表面處之二氧化矽且不還原起

始材料微粒核心處之二氧化矽。

【0021】 視情況，選擇性地移除核心處之二氧化矽。

【0022】 視情況，藉由暴露於 HF 選擇性地移除核心處之二氧化矽。

【0023】 視情況，選擇性移除二氧化矽之後所形成之含矽微粒材料為具有中空核心之薄片或管。

【0024】 視情況，含矽材料之幾何表面積大於起始材料之幾何表面積。

【0025】 視情況，含矽材料微粒的形狀與起始材料微粒之形狀實質上相同。

【0026】 視情況，起始材料為 n 型摻雜或 p 型摻雜。

【0027】 視情況，起始材料無摻雜。

【0028】 視情況，起始材料微粒具有開放構架結構。

【0029】 視情況，在不大於 750°C，視情況不大於 650°C 之反應溫度下還原起始材料。

【0030】 視情況，藉由暴露於液態金屬或金屬蒸氣還原起始材料。

【0031】 視情況，金屬為鎂或鈣。

【0032】 視情況，還原在熱慢化劑、視情況鹽存在下進行。

【0033】 視情況，使熱慢化劑與起始材料及還原劑混合。

【0034】 視情況，使熱慢化劑層與起始材料接觸。

【0035】 視情況，藉由暴露於引起二氧化矽還原與矽摻雜之還原組成物還原二氧化矽。

【0036】 視情況，該方法包含塗佈含矽材料之至少一部分表面的另

一步驟。

- 【0037】 視情況，含矽材料之至少一部分表面用氧化矽或碳塗佈。
- 【0038】 視情況，起始材料係藉由電紡二氧化矽形成。
- 【0039】 視情況，起始材料係藉由在針對起始材料設定形狀之圖案化集電器上電紡二氧化矽而形成。
- 【0040】 視情況，二氧化矽與聚合物一起電紡。
- 【0041】 視情況，僅電紡二氧化矽。
- 【0042】 視情況，起始材料為生物源二氧化矽。
- 【0043】 視情況，起始材料具有實質上封閉之空隙體積，且最小尺寸為封閉空隙體積之起始材料之壁厚。
- 【0044】 視情況，起始材料之最小尺寸為起始材料之外部厚度。
- 【0045】 視情況，含矽材料之 BET 值與起始材料之 BET 值相同或小於起始材料之 BET 值。
- 【0046】 視情況，含矽材料之 BET 值小於 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
- 【0047】 視情況，起始材料中之二氧化矽不大於 95 wt%。
- 【0048】 視情況，起始材料中之二氧化矽不大於 90 wt%。
- 【0049】 視情況，處理含矽微粒材料以移除反應副產物。
- 【0050】 視情況，藉由 HCl 處理移除反應副產物。
- 【0051】 視情況，蝕刻含矽微粒材料以形成由微粒材料之矽核心延伸出之矽柱。
- 【0052】 視情況，藉由金屬輔助化學蝕刻來蝕刻含矽微粒材料。
- 【0053】 在第二態樣中，本發明提供一種可藉由任何前述主張之方

法獲得之含矽微粒材料。

【0054】 在第三態樣中，本發明提供一種電極，其包含第二態樣之含矽材料的活性材料。

【0055】 視情況，根據第三態樣，該電極進一步包含與活性材料電接觸之導電性集電器。

【0056】 在第四態樣中，本發明提供一種漿料，其包含第二態樣之含矽微粒材料及至少一種溶劑。

【0057】 在第五態樣中，本發明提供一種形成第三態樣之電極之方法，該方法包含使第四態樣之漿料沈積於導電性集電器上且蒸發溶劑之步驟。

【0058】 在第六態樣中，本發明提供一種可充電金屬離子電池組，其包含陽極，該陽極包含能夠嵌入且釋放金屬離子之第三態樣之電極；由能夠釋放及再吸收金屬離子之含金屬化合物形成之陰極；及陽極與陰極之間的電解質。

【0059】 視情況，根據第六態樣，金屬離子電池組為鋰離子電池組。

【0060】 在第七態樣中，本發明提供一種形成含矽材料之方法，該方法包含電紡包含二氧化矽之材料且還原包含二氧化矽之電紡材料的步驟。

【0061】 視情況，根據第七態樣，待還原之包含二氧化矽之電紡材料包含縱橫比為至少 3:1、視情況至少 5:1 且最小尺寸小於 15 微米、視情況小於 3 微米之含二氧化矽微粒，或還原包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒之微粒起始材料，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1、視情況至少 5:1 且最小尺寸小於 15 微米、視情況小於 3 微米。

【0062】 在第八態樣中，本發明提供一種形成矽之方法，該方法包含還原生物源二氧化矽之步驟。

【0063】 視情況，根據第八態樣，待還原之電紡二氧化矽包含縱橫比為至少 3:1、視情況至少 5:1 且最小尺寸小於 15 微米、視情況小於 3 微米之含二氧化矽微粒，或還原包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒之微粒起始材料，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1、視情況至少 5:1 且最小尺寸小於 15 微米、視情況小於 3 微米。

【0064】 在第九態樣中，本發明提供一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料之步驟，其中該微粒起始材料中之二氧化矽不大於 95 wt%。

【0065】 視情況，根據第九態樣，微粒起始材料中之二氧化矽不大於 90 wt%。

【0066】 在第十態樣中，本發明提供一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料之步驟，其中該含矽微粒材料之每單位重量比表面積小於 100 m²/g。

【0067】 視情況，根據第十態樣，含矽微粒材料之每單位重量比表面積小於 50 m²/g。

【0068】 在第十一態樣中，本發明提供一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料之步驟，其中使該微粒起始材料與熱慢化劑層接觸。

【0069】 在第十二態樣中，本發明提供一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含以下步驟：部分還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料

中之二氧化矽；及處理部分還原之二氧化矽以移除剩餘起始材料。

【0070】 視情況，根據第十二態樣，使用 HF 移除剩餘起始材料。

【0071】 視情況，根據第十二態樣，移除剩餘起始材料以在含矽微粒材料中形成中空核心。

【0072】 視情況，根據第十二態樣，含矽微粒材料為具有中空核心之薄片或管。

【0073】 應瞭解，第一態樣之方法之視情況存在之特徵及步驟可用於第七、第八、第九、第十、第十一或第十二態樣中任一者之方法，包括（但不限於）處理含二氧化矽材料以形成起始材料；在還原之後處理含矽產物；還原過程之視情況存在之特徵；起始材料及含矽產物之組成；及起始材料及含矽產物之尺寸。在如第三、第四、第五及第六態樣所述之電極、漿料及金屬離子電池組中，可使用可藉由第七、第八、第九、第十、第十一或第十二態樣中任一者獲得之含矽產物替代可藉由第一態樣獲得之產物。

【圖式說明】

【0074】

圖 1 為說明本發明之一個具體實例之方法的流程圖；

圖 2A 說明本發明之一個具體實例之方法；

圖 2B 說明本發明之另一個具體實例之方法；

圖 3 說明本發明之具體實例之彈簧樣及螺旋凹槽形起始材料；

圖 4 說明本發明之具體實例之由複數個含二氧化矽細長要素形成之例示性起始材料；

圖 5 說明本發明之一個具體實例之具有核心及由其延伸出之含二氧化矽細長要素之例示性起始材料；

圖 6 說明金屬離子電池組；

圖 7A 為石英棉起始材料 S1-1 之 SEM 影像；

圖 7B 為完全還原及 HCl 處理之後石英棉起始材料 S1-1 之個別纖維之 SEM 影像；

圖 7C 為部分還原及 HCl 處理之後石英棉起始材料 S1-1 之個別纖維之 SEM 影像；

圖 7D 為還原、HCl 處理及移除剩餘二氧化矽之後石英棉起始材料 S1-1 之個別纖維之 SEM 影像；

圖 8 為還原及 HCl 處理之後氈席(mat)起始材料 S1-2 之個別纖維之 SEM 影像；

圖 9A 為玻璃薄片起始材料 S3 之 SEM 影像；

圖 9B 為還原及 HCl 處理之後玻璃薄片起始材料 S3 之 SEM 影像；

圖 9C 為還原及 HCl 處理之後玻璃薄片起始材料 S3 之個別薄片之 SEM 影像；

圖 9D 為還原及 HCl 及 HF 處理之後玻璃薄片起始材料 S3 之個別薄片之 SEM 影像；及

圖 9E 為還原及 HCl 及 HF 處理之後玻璃薄片起始材料 S3 之個別薄片邊緣之 SEM 影像。

【發明之詳述】

【0075】 圖 1 為說明本發明之一個具體實例之方法的流程圖。

【0076】 在第一階段 101 中，自二氧化矽來源獲得二氧化矽。在一種配置中，可在步驟 103 修改獲得之二氧化矽，例如經修改而改變其形狀以提供結構化起始材料，諸如含有二氧化矽之起始材料之細長微粒，或包含複數個該等細長微粒之結構，其在步驟 105 中還原成矽以形成含矽產物，較佳接著清洗以移除還原反應副產物。其他修改可為以下一或多者：使源材料之形態發生變化及在源材料中包括添加劑，諸如摻雜劑。在另一種配置中，若獲得之二氧化矽呈適當結構化形式，則不經任何修改便可作為起始二氧化矽用於二氧化矽還原。

【0077】 結構化起始材料可基本上由二氧化矽組成，或其可含有一或多種其他材料。同樣，由還原結構化起始材料所形成之含矽產物可基本上由矽組成或可含有一或多種其他材料。視情況，該結構化起始材料可含有大於 50 wt% 之二氧化矽。其他材料可提供於結構化起始材料之表面上或可由結構化起始材料之二氧化矽表面實質上封閉。

【0078】 由步驟 105 獲得之含矽產物可較佳在移除所有或大部分反應副產物之後直接使用，例如作為金屬離子電池組之活性陽極材料，或其可在使用之前視情況在步驟 107 中進一步處理。實例進一步處理可包括改變經還原材料之組成及/或形狀之處理，諸如摻雜、移除剩餘二氧化矽或其他雜質、用塗料對矽進行表面修改、及結構修改，諸如金屬輔助蝕刻以在矽表面上形成細長結構，

【0079】 經還原材料可與一或多種其他電活性或導電性材料組合以形成含有經還原材料之複合材料。例示性電活性及導電性材料包括電活性及/或導電性碳材料，例如石墨、石墨烯、碳黑、奈米碳管及碳奈米纖維。

【0080】 圖 2A 說明本發明之一個具體實例之還原方法。根據此方法，含有二氧化矽之結構化起始材料 201 經還原而形成結構化含矽產物 203。在此具體實例中，實質上所有二氧化矽均已還原。

【0081】 圖 2B 說明本發明之一個具體實例之另一方法。還原起始二氧化矽 201 之表面，然而不還原起始材料之核心 207 處之二氧化矽，以形成中間產物 205。此中間產物可經歷進一步處理以形成沿其長度之至少一部分呈中空之最終含矽產物 203。此產物可如下形成：選擇性移除中間產物之核心 207 處之二氧化矽以形成至少部分中空之最終含矽產物 203。較佳移除所有二氧化矽以形成沿其長度呈中空之矽管 203。適用於選擇性移除二氧化矽之方法包括用 HF 蝕刻或用金屬氫氧化物水溶液（例如氫氧化鈉）處理。使用氫氧化物亦可移除矽表面上之不規則物。視起始材料之長度及矽外殼之孔隙率而定，部分還原之二氧化矽可分裂成較短長度以更容易進接二氧化矽核心。若矽外殼之孔隙率足夠高，則可使二氧化矽蝕刻劑（諸如 HF）進接所有二氧化矽核心而無需將所還原材料分裂成較短長度。在二氧化矽核心移除期間，矽產物之比表面積（例如 BET 值）可增加。在其他具體實例中，產物 205 不為中間產物，但無需移除二氧化矽即用作例如金屬離子電池組之活性陽極材料。

【0082】 此方法之還原步驟可達到的深度為距離起始材料表面 1000 nm、2000 nm、3000 nm、5000 nm 或 8000 nm。為控制還原深度，可選擇反應參數，諸如加熱特徵及反應混合物之成分比率。

【0083】 在圖 2A 與圖 2B 之具體實例中，結構化含矽產物 203 之外部形狀與結構化起始二氧化矽材料 201 相同。在其他具體實例中，產物及

起始材料之個別微粒可具有相同形狀，但起始材料之離散微粒可在最終產物中之一或多個點彼此融合，但仍維持其個別形狀及形式。舉例而言，諸如纖維之起始材料中之離散細長微粒在還原之後可形成多孔氈或氈席，其由形狀及尺寸與起始材料微粒具有基本上相同、但以隨機或非隨機方式排列而形成互連網路之複數個細長微粒組成，其中各細長微粒已在一或多個點與一或多個其他微粒融合。該氈或氈席可在使用之前分裂形成產物粉末。

【0084】 在圖 2A 之具體實例中，含矽產物之幾何形狀之幾何表面積實質上與起始材料之幾何形狀之幾何表面積相同，此係因為起始材料及產物之幾何形狀實質上不發生改變。在圖 2B 之具體實例中，與起始二氧化矽相比，自中間產物 205 移除二氧化矽核心引起含矽產物之幾何形狀發生變化，及產物之幾何表面積發生變化（如本文所用之「幾何表面積（geometric surface area）」為由於起始材料或產物之幾何形狀產生之起始材料或產物之整體表面積，且假定起始材料或產物之表面光滑，相比之下，比表面積考慮對孔隙或空隙之表面積之影響，例如如藉由 BET 量測所給出）。

【0085】 圖 2A 及 2B 中所示之結構化起始材料 201 為圓柱，在圖 2A 之情況下將其還原以形成矽圓柱，且在圖 2B 之情況下形成至少部分中空之矽圓柱，視情況為管。然而，應瞭解起始材料可呈其他形狀，例如薄片。

【0086】 結構化起始材料及最終結構化含矽產物可呈細長微粒形式，其具有例如至少 3:1 或至少 5:1 之縱橫比之高縱橫比及小於 15 微米、小於 10 微米、小於 3 微米、小於 2 微米或小於 1 微米之最小尺寸。

【0087】 結構化起始材料可包含複數個結構要素，各結構要素具有高縱橫比，例如至少 3:1 或至少 5:1 之縱橫比，及小於 15 微米、小於 10 微

米、3 微米、小於 2 微米或小於 1 微米之最小尺寸。

【0088】 如本文所述之縱橫比為起始材料之長度與最小外部尺寸（例如最小厚度）之比率。在圖 2A 及 2B 之圓柱形起始材料之情況下，縱橫比為起始材料之長度 L_s 與直徑 D_s 之比率。在圖 2A 及 2B 之具體實例中，起始材料之縱橫比實質上與產物（產物長度 L_p 與直徑 D_p 之比率）之縱橫比相同。應瞭解，在圖 2B 之中空產物之情況下，產物之縱橫比為長度 L_p 與直徑 D_p 之比率；並非產物之長度 L_p 與管壁厚度之比率。

【0089】 如本文所述之最小尺寸可為產物之外部厚度，例如圖 2A 或 2B 之起始材料或產物之直徑，或在中空材料之情況下可為壁厚。舉例而言，圖 2B 之產物 203 之最小尺寸為產物之壁厚而非最小外部尺寸，其為直徑 D_p 。

【0090】 在一個較佳具體實例中，起始材料不包含實質上封閉之空隙體積；且起始材料之最小尺寸為起始材料之外部厚度。

【0091】 當含矽產物用作諸如鋰離子電池組之金屬離子電池組陽極之活性成分時，起始材料還原深度達 15 微米、達 10 微米、達 3 微米、達 2 微米或達 1 微米，使金屬離子有效嵌入矽中。

【0092】 視情況，至少 10% 起始材料之微粒或至少 10% 含矽產物之微粒具有如上所述縱橫比及最小尺寸。視情況，至少 20%、30%、40 或至少 50% 微粒具有此等尺寸。

【0093】 微粒起始材料或微粒含矽產物材料之尺寸可由掃描電子顯微術或 TEM 量測。微粒材料樣品之影像可分成複數個網格區，且可在任意選擇之網格區中進行量測以測定該網格區中微粒之百分比，且因此測定

具有上述尺寸之較大樣品中之微粒之百分比。此量測過程可針對微粒材料之一、兩或多個樣品進行以測定前述百分比。

【0094】 具有高縱橫比之起始材料及產物包括薄片及細長結構，諸如線、纖維、桿、管及螺旋線。圖 3 說明彈簧樣細長起始材料 301 及呈具有螺旋凹槽 311 之桿形式之細長起始材料 301。細長結構亦可包含在外表面具有一或多個沿線/桿之長度且平行於線/桿軸延伸之凹槽或壓痕之線或桿。

【0095】 具有複數個如上所述高縱橫比結構要素之起始材料及產物包括諸如籠及氈席之開放構架。此等起始材料及產物可僅僅由高縱橫比要素組成或可包括一或多個其他要素，例如非高縱橫比結構要素。

【0096】 圖 4 說明包含複數個高縱橫比結構要素 401 之例示性起始二氧化矽開放構架結構。在另一個具體實例中，起始材料可為複數個薄片樣結構要素叢集於一起之微粒，其中該等結構要素之縱橫比為至少 3:1 或至少 5:1 且較佳最小尺寸小於 3 微米、更佳小於 1 微米。

【0097】 除具有前述高縱橫比及最小尺寸之要素外，起始材料可包含不具有如上所述高縱橫比及/或最小尺寸之結構要素。圖 5 說明包含不具有高縱橫比之二氧化矽核心 509 及自核心延伸出之高縱橫比二氧化矽要素 501 之例示性結構化二氧化矽微粒。

二氧化矽來源

【0098】 起始二氧化矽可以合成方式獲得或可為生物源二氧化矽。生物源二氧化矽之實例來源包括自土壤或海水萃取矽酸、從而形成可呈原纖維開放網路形式、自中心核心向外延伸之細長要素或含有細長要素之其他結構化形式之複雜二氧化矽結構的特定陸上植物、海洋及淡水海

綿、矽藻或軟體動物物種。該等物種之實例包括海洋海綿，例如阿氏偕老同穴 (euplectella aspergillum)；金絲雀草 (canary grass)；維納斯花植物 (Venus flower plant) 之二氧化矽籠；及絲狀好熱性細菌。較佳地，生物源二氧化矽係衍生自可提供二氧化矽纖維製造之最可持續方法的陸上植物。

【0099】 二氧化矽纖維亦可自含有大量不呈結構化形式之二氧化矽之基於植物之來源合成。舉例而言，Pukird 等人, J. Metals, Materials and Minerals, 第 19 卷, 第 33-37 頁, 2009 描述製造由稻殼灰製備之二氧化矽奈米線。直徑為 40-200 nm 且長度為幾微米之二氧化矽奈米線係藉由將稻殼灰及椰子殼在 1350°C 下在氮氣氛圍中熱蒸發來合成。

【0100】 合成二氧化矽之例示性方法為溶膠-凝膠法。

結構化二氧化矽形成

【0101】 較佳地，待還原之起始材料經結構化而具有含矽產物所需之相同形狀。

【0102】 起始二氧化矽可呈具有高縱橫比之細長微粒或包含複數個具有高縱橫比之細長要素之微粒之粉末的形式。

【0103】 一種形成結構化起始材料之方法為電紡。電紡描述於例如 Choi 等人, J. Mater. Sci. Letters 22,2003, 891-893, 「Silica nanofibres from electrospinning/sol-gel process」及 Krissanasaeranee 等人, 「Preparation of Ultra-Fine Silica Fibers Using Electrospun Poly(Vinyl Alcohol)/Silatrane Composite Fibers as Precursor」 J. Am. Ceram. Soc, 91 [9] 2830-2835 (2008)中，該等文獻之內容以引用的方式併入本文中。

【0104】 Ma 等人, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects

387 (2011) 57-64, 「Silver nanoparticles decorated, flexible SiO₂ nanofibers with long-term antibacterial effect as reusable wound cover」(該文獻之內容以引用的方式併入本文中) 揭示在無聚合物之情況下使用藉由溶膠-凝膠法製造之 SiO₂ 形成可撓性 SiO₂ 奈米纖維之方法。

【0105】 在電紡過程中，材料之細長纖維可自含有彼材料之液體拉成。該液體可為二氧化矽於一或多種溶劑中之溶液或懸浮液、溶膠-凝膠或熔融物。

【0106】 電紡裝置包括連接至含有液體之分配器及接地集電器之電源。分配器可為注射器。

【0107】 在操作中，靜電排斥導致液流噴向集電器。液流乾燥或凝固而形成電紡二氧化矽。電紡可用以製造具有微米或奈米級直徑之細長纖維。

【0108】 由電紡形成之結構化二氧化矽之特性(諸如形態及厚度)可藉由電紡裝置及過程之參數(諸如所施加之電壓及分配器與集電器之距離)來控制。集電器可經成形以提供使到達集電器之液體成形的模板。舉例而言，集電器可具有用以在二氧化矽表面形成所需紋理之凹槽或其他圖案。

【0109】 電紡材料可由二氧化矽組成，或可含有一或多種其他材料，例如碳。電紡材料可包括適用於藉由還原二氧化矽所形成之矽之 n 型或 p 型摻雜之摻雜劑。另一種形成結構化二氧化矽之方法為二氧化矽之氣-液-固(vapour-liquid-solid; VLS)生長。

【0110】 形成結構化二氧化矽之另一種方法為蒸氣誘導之固-液-固生長，其中細長非晶形二氧化矽線係在氧氣存在下使用例如以下文獻中所述之方法自矽粉末生長：Zhang 等人，「Vapor-induced solid-liquid-solid process

for silicon-based nanowire growth」, Journal of Power Sources 195 (2010) 1691-1697, 該文獻內容以引用的方式併入本文中。

【0111】 形成細長起始材料之另一種方法為經由模具拉伸二氧化矽熔融物。模具可垂直排列, 且模具頂端所提供之二氧化矽熔融物可在重力下經由模具拉伸。形成所需形狀之二氧化矽之其他方法為溶膠-凝膠總成、模板化沈積、微纖維拉伸及化學氣相沈積 (chemical vapour deposition; CVD)。細長二氧化矽線可扭曲或呈螺旋狀, 諸如 GoNano Technologies 公司使用 CVD 方法在管狀流式熔爐中製備及具有約 85-200 nm 直徑之 Silica Nanosprings™。可提供在基板上垂直排列之呈互連多孔氈席或氈形式或呈複數個離散細長要素形式之二氧化矽纖維。

【0112】 含有二氧化矽之非微粒材料可藉由例如研磨之任何已知方法粉碎以形成微粒起始材料。舉例而言, 可研磨由熔融物或藉由已知沈積方法形成之基於二氧化矽之膜或薄膜以形成基於二氧化矽之薄片。

【0113】 前述方法可形成具有矽所需形狀之結構化二氧化矽。藉由使用保持二氧化矽形狀之方法還原起始材料, 可在有少量或無起始材料損耗之情況下獲得所需結構化矽形狀。

【0114】 起始材料之二氧化矽可為結晶、多晶、微晶、奈米晶或非晶形的。較佳地, 起始二氧化矽為微晶、奈米晶或非晶形的, 此係因為與結晶或多晶二氧化矽相比, 其更具生物相容性且因此處置時更安全。在此態樣中, 微晶或奈米晶二氧化矽意謂二氧化矽包含可存在於非晶形相內之小於 100 nm 之晶粒。應認為多晶意謂二氧化矽包含大於 100 nm 之結晶二氧化矽晶粒, 例如大於 500 nm 或大於 1 μ m。可修改二氧化矽源材料之形態

以提供所需起始材料形態。矽產物可為結晶、多晶、奈米晶、微晶或非晶形的。結晶、多晶、奈米晶、微晶及非晶形二氧化矽起始材料中之任一者可製備結晶、多晶、奈米晶、微晶及非晶形矽產物中之任一者。用於矽之術語奈米晶、微晶及多晶應具有與二氧化矽類似之含義，亦即多晶應意謂晶粒尺寸大於 100 nm 且奈米晶或微晶應係指晶粒尺寸小於 100 nm。

【0115】 起始二氧化矽可為多孔的，視情況中孔（孔隙尺寸小於 50 nm）或大孔（孔隙尺寸大於 50 nm）或實質上無孔的。

【0116】 起始材料可基本上由二氧化矽組成，或可含有一或多種其他材料，且一或多種其他材料可能保留在最終產物中。舉例而言，起始材料可含有碳，或可含有金屬離子，諸如鹼金屬離子，例如鋰離子（諸如氧化鋰）或鈉離子（諸如氧化鈉），或可含有其他金屬氧化物。此等其他材料之存在可能有利於還原產物之使用。舉例而言，鋰離子之存在可改良藉由還原含鋰離子之二氧化矽所製造之含矽金屬離子電池組之效能。

【0117】 還原不純之二氧化矽可為製造適用於金屬離子電池組之矽之低成本方法。視情況，二氧化矽起始材料之純度不大於 95 wt%，視情況純度不大於 90 wt% 或 80 wt%。視情況，二氧化矽起始材料之純度為至少 55 wt%，視情況至少 60 wt%。

【0118】 其他一或多種材料可在還原之前與起始材料混合，或可為起始二氧化矽中之雜質。雜質可天然存在或可作為用以形成起始二氧化矽之過程之結果而存在。

【0119】 二氧化矽起始材料中存在之雜質可包括以下一或多者：

（1）碳，例如至多 10 wt%，包括呈碳化矽形式之碳；

(2) 一種或多種金屬或金屬氧化物，例如選自 Li、Na、Mg、Zn、Al、Ti、Ca、B 或其氧化物，其中各金屬氧化物之含量不大於 20 wt%、或不大於 10 wt%、或不大於 5 wt% 且所有金屬氧化物之總量不大於 45 wt%。

【0120】 起始材料可含有能夠使由還原起始材料形成之含矽產物進行 n 型或 p 型摻雜之摻雜劑。舉例而言，諸如磷矽酸鹽玻璃之磷摻雜二氧化矽可用以形成起始微粒二氧化矽。起始材料中大於 50 wt%、大於 80 wt%、大於 90 wt%、大於 95 wt% 或大於 99 wt% 可為二氧化矽。

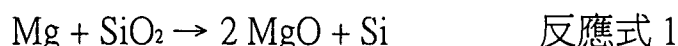
【0121】 如本文所述，矽產物可含有來自反應過程之雜質，例如鎂或鈣或起始材料剩餘之雜質。在使用產物之前，可或可不移除此等雜質。起始材料及反應產物可經選擇以便最終矽產物中可留下一些或大量雜質而在使用中不會明顯影響產物之效能，例如作為金屬離子電池之電極中之活性材料。此舉使製造成本降至最低。然而，若最終產物中之矽量過低，則其作為電極中活性材料之效能容量會降低。較佳地，矽產物包含至少 30 wt%、或至少 50 wt% 及視情況至少 75 wt% 之矽。矽產物可包含至少 95 wt% 之矽。起始材料之較佳雜質含量可視以下而定：雜質之特性、還原之前移除雜質之困難程度及雜質在含矽產物最終使用中對含矽產物功效的正面或負面影響（若存在）。

【0122】 本發明人已發現，製造呈本文所述之結構化高縱橫比微粒形式之二氧化矽起始材料及還原成實質上相同形狀及尺寸之矽微粒之成本典型地比直接製造該等矽微粒之成本低得多。此外，製造高縱橫比矽結構之其他方法，諸如使用 CVD 或固-液-固生長技術生長矽奈米線極難以按比例放大至所需之製造數公噸所需材料。本文所述之二氧化矽還原方法提供

可擴充的成本有效解決方案用於製造本文所述之最小尺寸小於 15 微米或小於 10、3 或 1 微米之高縱橫比矽微粒作為電化學電池（諸如鋰離子可充電電池）中之活性材料。

二氧化矽還原

【0123】 將二氧化矽還原成矽之例示性方法為藉由金屬還原，例如鎂熱還原，如反應式（1）所示：



【0124】 鎂熱還原中所用之鎂可呈其液體或蒸氣狀態，且可相應地選擇反應溫度。較佳維持反應溫度低於二氧化矽之熔點以免熔融引起二氧化矽結構實質變化。如本文所用之術語反應溫度（reaction temperature）意謂如熔爐或其他加熱裝置所設定及控制之反應室溫度。因為還原過程為放熱過程，因而反應期間反應物所經受之局部溫度可能高於設定反應溫度。較佳地，反應溫度低於二氧化矽起始材料之熔融溫度不超過 50°C，尤其低於熔融溫度不超過 100°C。視情況，反應在高達約 750°C，視情況高達 725°C 之反應溫度下進行。較佳地，反應在 450°C-750°C 或 450°C-650°C 範圍內之所選反應溫度下進行。此反應溫度下之反應時間可在 10-150 分鐘之範圍內。可經一或多個小時將起始材料及反應物加熱至反應溫度且可在反應經一或多個小時完成之後自反應溫度冷卻。

【0125】 鎂熱還原為強烈放熱反應。可在反應混合物中提供熱慢化劑，例如鹽（諸如氯化鈉），以將反應混合物之局部溫度維持於或低於較佳最高溫度，例如如 US 2009/010833 所述，該文獻內容以引用的方式併入本文中。如先前所述，反應期間反應混合物所經受之局部溫度可能高於熔爐

之設定反應溫度。二氧化矽之量亦可維持於或低於限值以限制最高溫度。

【0126】 除包含混合於反應混合物中之熱慢化劑之外或作為其替代方式，可使得熱慢化劑與反應混合物接觸。可在反應混合物上提供熱慢化劑層。反應混合物可提供於熱慢化劑層上，例如塗佈反應容器內部之熱慢化劑層。熱慢化劑可包圍反應混合物。

【0127】 可控制反應溫度及反應物比率以確保將二氧化矽材料還原成矽直至所需量且亦避免在熱力學上更有利於例如自反應材料重新形成二氧化矽之替代化學反應。

【0128】 鎂熱還原較佳在惰性或還原氛圍中進行，該氛圍為阻止氧化作用之氛圍。鎂熱還原可如例如 US 7615206 所述進行，該文獻內容以全文引用的方式併入本文中。

【0129】 還原之後，反應混合物可例如用水及/或酸（諸如鹽酸）處理以移除氧化鎂及（若存在）熱慢化劑。

【0130】 在還原中可使用鈣替代鎂。

【0131】 在還原過程中可將二氧化矽暴露於摻雜劑以形成摻雜矽。舉例而言，在還原期間可將二氧化矽暴露於硼酸以形成 p 型摻雜矽。若起始二氧化矽不含有還原起始二氧化矽所產生之矽的摻雜材料，則在還原過程中摻雜可尤其較佳。摻雜劑可包括 Al、B、P、Ga、As、Sb、Au、Ni 及 Ag。

【0132】 無摻雜二氧化矽可在還原過程中進行摻雜，例如如上關於硼酸所述，或可在還原過程後之步驟中進行摻雜。可在還原過程中或在還原過程後之步驟中增加摻雜起始材料之摻雜程度。

【0133】 還原過程之功效可部分視還原劑穿透起始二氧化矽表面

之能力及因此視起始二氧化矽之孔隙率而定。實質上無孔二氧化矽還原至與多孔二氧化矽相同程度之時間更長。

【0134】 若還原一些而非所有起始二氧化矽材料，例如如圖 2B 所說明，則可藉由反應時間、反應溫度、起始材料厚度、起始二氧化矽材料孔隙率、任何熱慢化劑之量及還原金屬之量中之一或多者控制還原程度。

【0135】 所製造之矽可具有與起始二氧化矽實質上相同之孔隙率或不同孔隙率。還原過程可使含矽產物之孔隙率高於起始材料。

【0136】 二氧化矽起始材料與矽產物可具有至少 3:1 或至少 5:1 範圍內之縱橫比及/或小於 15 微米或小於 10 微米之最小尺寸。

【0137】 二氧化矽起始材料與矽產物可具有縱橫比在至少 3:1 或至少 5:1 範圍內之結構要素。

【0138】 反應參數可經選擇以控制量測材料比表面積的矽產物之 BET（布厄特（Brunauer Emmett Teller））值。舉例而言，對於用於金屬離子電池組而言，反應參數可經選擇以提供 BET 值可小於 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，視情況小於 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 且視情況小於 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 之矽產物。產物之 BET 值可與起始材料相同、低於起始材料或高於起始材料。可影響產物之 BET 值的參數包括：

- 含二氧化矽起始材料之尺寸及表面積。
- 起始材料之結晶度。在一個較佳具體實例中，爲了製造所需含二氧化矽產物與出於安全性原因，起始材料爲非晶形，因爲處置微粒結晶二氧化矽一般具有較大健康及安全風險。
- 二氧化矽起始材料中雜質之特性及含量，其例如可影響二氧化矽之軟化及熔融溫度。

- 還原期間之熱處理特徵。舉例而言，反應物可以每分鐘 5-15°C 之加熱速率加熱至 650-725°C 之反應溫度，於該反應溫度維持 30-150 分鐘且以每分鐘 5-15°C 之速率冷卻至室溫
- 起始材料與還原金屬之比率。舉例而言，還原金屬:起始材料莫耳比可在 1.5:1 至 5:1 之範圍。
- 起始材料與熱慢化劑之比率（若存在）。反應混合物中起始材料:熱慢化劑之莫耳比可為 1:0 至 1:5，較佳莫耳比不大於 1:2。在反應混合物中不存在熱慢化劑之情況下，反應混合物較佳至少與熱慢化劑接觸，例如混合物置於熱慢化劑層之上或具有覆蓋層。
- 基於二氧化矽之起始材料之軟化溫度。舉例而言，軟化溫度可在 650-725°C 之間，例如等於或小於所選反應溫度。舉例而言，本發明人咸信二氧化矽之軟化溫度小於反應溫度，例如小於反應溫度至少 5°C 或至少 10°C，雖然二氧化矽熔融溫度高於反應溫度，但仍可有助於降低矽產物之 BET。
- 矽產物中保留之二氧化矽之量。
- 熱處理之後在清洗步驟期間未移除之剩餘反應產物或起始材料雜質之量。舉例而言，若矽產物中保留過量還原金屬，則由此可降低 BET 值。

【0139】 考慮材料之純度計算如本文任一處所述之材料之莫耳比。舉例而言，70 wt%純度之二氧化矽材料之質量 M 之莫耳數係根據 $M \times 0.7$ 之二氧化矽質量來計算。

【0140】 較佳地，為處置（因為完全非晶形矽在空氣中具有高度反應性且易於氧化，此使儲存及處理更成問題）以及控制 BET，矽產物為微

晶或奈米晶。

【0141】 矽之導電性可依據以下一者多者控制：起始二氧化矽材料之摻雜程度及在還原過程中使用諸如上述硼酸之摻雜劑。

矽之處理

【0142】 視應用而定，由還原二氧化矽形成之矽可直接使用或可在使用之前進行處理。

【0143】 一種例示性處理為例如用碳塗料塗佈矽之一些或所有表面；氧化矽表面以形成二氧化矽表面；及例如用諸如 COOH 、 OH 、 CO 及 NH_2 基團之含氧或含氮基團官能化矽表面。官能化表面可改良矽與表面之黏著性，或在矽與其他材料以組成物形式使用之情況下改良矽與其他成分之黏著性。

【0144】 另一例示性處理為矽摻雜，其可為未摻雜含矽產物之摻雜或已摻雜含矽產物的摻雜增加。

【0145】 由還原形成之矽產物可用作前驅物材料，其可經歷進一步修改步驟以使其更適用於應用。此舉可包括例如用酸或鹼溶液洗滌矽產物以移除早先 HCl 或 H_2O 清洗步驟未移除之剩餘二氧化矽或其他雜質。由此可使矽產物微粒中空，例如如參考圖 2B 所述。

【0146】 一種藉由還原二氧化矽薄片樣微粒所製得之矽產物之視情況處理為使用諸如金屬輔助蝕刻之濕式化學蝕刻方法蝕刻矽微粒以在矽微粒表面上產生細長結構或矽柱。由此提供一種製造具有高縱橫比核心之柱狀微粒（例如用於金屬離子電化電池中）之替代方法，如 WO2012/175998 所述。

組成物

【0147】 由本發明方法形成之矽粉末可與一或多種其他材料（諸如一或多種其他粉末及/或一或多種聚合黏合劑）混合以形成組成物。可將單獨矽粉末或含有矽粉末之組成物分散於一或多種溶劑中以形成漿料。

應用

【0148】 由本發明方法形成之矽可用於多種應用中，包括（但不限於）金屬離子電池組，例如鋰離子電池組；電化學電池；鋰空氣電池組；流動槽電池組；其他儲能裝置，諸如燃料電池及熱電池組；光伏打裝置，諸如太陽能電池；濾光片；感測器；電容器及熱容器；微流體裝置；氣體/蒸氣感測器；熱或介電絕緣裝置；控制或修改光或其他形式之電磁輻射傳輸、吸收或反射之裝置；層析；及創口敷料。

【0149】 由本發明方法形成之矽經由具有較高表面積與體積比、在使用期間為材料之體積膨脹提供緩衝空間（亦即因此維持結構完整性）及/或能夠使多孔塗層或複合物內之複數個微粒之間具有良好物理或電子連接性而提供應用益處。

【0150】 可充電金屬離子電池組電池之結構示於圖 6 中，其未依任何比例繪製。電池組電池不僅包括單個電池，而且可包括一個以上電池。電池組較佳為鋰離子電池組，但可為其他金屬離子（例如鈉離子及鎂離子）之電池組。

【0151】 電池組電池包含用於陽極 10 之集電器，例如銅，及用於陰極 12 之集電器，例如鋁，適當時，兩者皆可外連於負載或充電電源。含有活性矽微粒之複合陽極層 14 覆蓋集電器 10 且含有鋰之基於金屬氧化物之複

合陰極層 16 覆蓋集電器 12（為避免任何疑問，如本文所用之術語「陽極（anode）」及「陰極（cathode）」係在電池組置於負載上之意義上使用，在此意義上，負電極稱為陽極且正電極稱為陰極）。如本文所用之「活性材料（Active material）」或「電活性材料（electroactive material）」意謂一種材料，在電池之各別充電階段及放電階段期間，此材料能夠使諸如鋰、鈉、鉀、鈣或鎂之金屬離子嵌入其結構中且自其釋放。較佳地，材料能夠使鋰嵌入及釋放。

【0152】 在由本發明方法形成之含矽材料呈粉末形式之情況下，包含該粉末及一或多種溶劑之漿料可沈積於陽極集電器上以形成陽極層。漿料可進一步包含黏合劑材料，例如聚醯亞胺、聚丙烯酸（polyacrylic acid；PAA）及其鹼金屬鹽、聚乙烯醇（polyvinylalcohol；PVA）及聚偏二氟乙烯（polyvinylidene fluoride；PVDF）、羧甲基纖維素鈉（sodium carboxymethylcellulose；Na-CMC）且視情況包含非活性導電性添加劑，例如碳黑、碳纖維、科琴黑（ketjen black）或奈米碳管。除提供矽粉末以充當電池組中之活性材料外，在漿料中亦可提供一或多種其他活性材料。例示性其他活性材料包括碳之活性形式，諸如石墨或石墨烯。與活性矽相比，活性石墨可提供更多充電/放電循環而不會明顯損失容量，而與石墨相比，矽可提供更高容量。因此，包含含矽活性材料及石墨活性材料之電極組成物可使鋰離子電池組具有大容量與多次充電/放電循環之優點。可如上所述將漿料置放於集電器上。可視需要進行其他處理，例如使矽微粒彼此直接黏結及/或與集電器結合。在初始形成之後，亦可將黏合劑材料或其他塗料塗覆於複合電極層之表面。由本發明方法形成之矽可佔陽極組成物之 1-100 wt%。

【0153】 適當陰極材料之實例包括 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 及 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 。陰極集電器之厚度一般介於 $3\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ 之間。可用作陰極集電器之材料之實例包括鋁、不鏽鋼、鎳、鈦及燒結碳。

【0154】 電解質宜為含有鋰鹽之非水性電解質，且可包括（但不限於）非水性電解溶液、固體電解質及無機固體電解質。可使用之非水性電解質溶液之實例包括非質子性有機溶劑，諸如碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氫呋喃、二甲亞砜、1,3-二草酸酯、甲醯胺、二甲基甲醯胺、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、環丁砜、甲基環丁砜及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

【0155】 有機固體電解質之實例包括聚乙烯衍生物、聚氧化乙烯衍生物、聚氧化丙烯衍生物、磷酸酯聚合物、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯及含有離子離解基團之聚合物。

【0156】 無機固體電解質之實例包括鋰鹽之氮化物、鹵化物及硫化物，諸如 Li_5NI_2 、 Li_3N 、 LiI 、 LiSiO_4 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 LiOH 及 Li_3PO_4 。

【0157】 鋰鹽宜溶於所選溶劑或溶劑混合物中。適當鋰鹽之實例包括 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiBCl_4O_8 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 及 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。

【0158】 在電解質為非水性有機溶液之情況下，電池組具有插入陽極與陰極之間的隔板。該隔板典型地由具有高離子滲透性及高機械強度之

絕緣材料形成。隔板典型地具有 0.01 μm 與 100 μm 之間的孔隙直徑及 5 μm 與 300 μm 之間的厚度。適當電極隔板之實例包括微孔聚乙烯膜。

【0159】 液體電解質可提供於陽極與陰極之間。在圖 6 之實施例中，陽極層 14 與含鋰陰極層 16 之間提供多孔塑膠隔片或隔板 20，且液體電解質材料分散於多孔塑膠的隔片或隔板 20、複合陽極層 14 及複合陰極層 16 內。多孔塑膠隔片或隔板 20 可經聚合物電解質材料置換，且在該等情況下，聚合物電解質材料存在於複合陽極層 14 與複合陰極層 16 內。聚合物電解質材料可為固體聚合物電解質或凝膠型聚合物電解質。

【0160】 當電池組電池充滿電時，鋰已由含鋰金屬氧化物陰極層 16 經由電解質傳輸至陽極層 14 中。

實施例

二氧化矽起始材料

【0161】 將如下表 1 所述之二氧化矽起始材料 S1-1、S1-2、S2 及 S3 還原。

表 1

參考編號	原料說明	BET (m^2/g)	二氧化矽純度 (wt%)
S1-1	H. Baumbach 有限公司 (UK) 提供之超細石英棉。纖維之標稱直徑= 2-10 μm	-	純石英
S1-2	Sewglass Products 有限公司, UK 提供之針刺氈席 (等溫 S 型二氧化矽玻璃, 700 gsm, 6 mm 厚度)。纖維直徑>5 μm	-	>94%
S2	Asahi Chemical Glass, Japan 提供之「Sunlovely」(包含厚度 100 nm 之聚結二氧化矽薄片之微粒), D50 = 4-6 μm	65	> 98wt%
S3	Glass Flake 有限公司 (UK) 提供之研磨玻璃薄片 GF750M-C, 薄片厚度= 3-10 μm	0.24	64-70%

【0162】 材料 S3 中之雜質如下：

$K_2O = 0-3 \text{ wt\%}$ ；

$B_2O_3 = 3-8 \text{ wt \%}$ ；

$ZnO = 0-5 \text{ wt \%}$ ；

$Na_2O = 11-18 \text{ wt\%} ; ;$

$MgO = 1-4 \text{ wt\%}$ ；

$CaO = 3-7 \text{ wt\%}$ ；

$Al_2O_3 = 0-5 \text{ wt \%}$ ；

$TiO_2 = 0-3 \text{ wt\%}$ ；

其中所有雜質之總量為 30-36 wt%。

【0163】 材料 S3 之微粒由非晶形玻璃熔融物形成。雜質影響材料之熔融、流動及凝固特性。S3 之軟化溫度為 688°C 且熔融溫度為 $930-1020^{\circ}\text{C}$ ，但應瞭解此等值可因不同雜質及/或不同雜質濃度而改變。亦稱為軟化點之軟化溫度為無載體二氧化矽材料之纖維開始下垂之溫度。可使用 ASTM C338-93（2008）定義之標準測試方法來測定。

【0164】 S1-1 為結晶二氧化矽纖維之纏結、疏鬆塊。

【0165】 S1-2 為扁平纖維氈席，其由二氧化矽玻璃纖維製造且形成可容易用例如剪刀剪切之薄片。

通用還原方法

【0166】 表 1 之材料根據以下通用方法還原：

1.使二氧化矽起始材料與鎂粉且視情況與粉末狀熱慢化劑（例如鹽、NaCl）混合。對於純度為至少 90 wt%之二氧化矽， $Mg:SiO_2$ 之莫耳比較佳為

1.5:1 至 2.5:1，或對於純度小於 90 wt%之二氧化矽，為 1.5:1 至 5:1。對於純度為至少 90 wt%之二氧化矽，反應混合物中 SiO_2 :熱慢化劑之莫耳比較佳為 1:0 至 1:1.5，或對於純度小於 90 wt%之二氧化矽，為 1:0 至 1:5。反應混合物中之鹽不包括形成如下文所述之襯層或覆蓋層之鹽。

2.將反應混合物置於熔爐，例如石英容器中。容器可襯有一層熱慢化劑以便反應混合物不與容器基底及/或側壁直接接觸。熱慢化劑覆蓋層可沈積於反應混合物之上。所有成分較佳為乾燥的。

3.將反應混合物緩慢（例如經至少一小時）加熱至反應溫度以移除任何剩餘水。使反應混合物在反應溫度下維持約 30 分鐘至 2 小時，且接著冷卻至室溫。

【0167】 使用在未受熱起始區及終止區之間具有細長反應室及六個相鄰加熱區之帶式爐(belt furnace)進行反應。起始區/及終止區不直接加熱，但仍在爐結構內，因此沿其具有溫度梯度。藉由位於各區中間之熱電偶設定各區之溫度。由英高鎳 (inconel) 篩網製造之傳送帶以預定速度穿過反應室。將反應混合物置於位於傳送帶上之淺石英托盤(總高度為 11.5 mm)中。帶速決定各托盤在加熱區內花費多長時間。

【0168】 爐具有以 100 l/min 之總流速噴射於爐末端與中間之氬氣還原（無氧）氛圍。亦在三個位置提取廢氣及反應氣體。

【0169】 反應混合物經歷如表 2 中所述之熱處理特徵 HT1 或 HT2。

表 2

區域	區域長度 (mm)	HT1 之溫度 (°C)	HT2 之溫度 (°C)
起始區	405	>20	>20
Z1	356	350	350
Z2	355	470	490
Z3	355	700	700
Z4	356	700	703
Z5	356	705	717
Z6	355	500	704
終止區	1130	>20	>20
帶速 (mm/min)	-	11.85	17.8
反應溫度 (700°C) 下之取樣 時間 (小時)	-	1	1

實施例 1-1-還原石英棉纖維

【0170】 使 2.5 g 石英棉纖維（原料 S1-1）與 2 g 鎂粉（純度為 99.8wt%，325 目，來自 Alfa Aesar）及 4.5 g NaCl（GPR Rectapur，純度>99%）混合，得到 2:1:2 之 Mg:SiO₂:鹽比率。

【0171】 將 50 g 鹽分散於石英托盤床身及側面之薄層上。將反應混合物分散於此層之上且接著用 50 g 鹽層覆蓋。

【0172】 接著將托盤置於帶式爐中且經歷如表 2 中所述之 1 號熱處理（HT1）。

【0173】 熱處理之後，使反應材料冷卻，接著稍微破碎，用 1 公升去離子水沖洗且經由大布赫納濾器（Buchner filter）乾燥。接著經 2 小時緩慢添加 20 ml 37% HCl 直至與酸之任何明顯反應均停止。接著再添加多達 100 ml HCl。最後，再用去離子水沖洗產物且乾燥隔夜。

實施例 1-2-還原針刺氈席玻璃纖維

【0174】 使用剪刀將 7.7 g 針刺氈片（原料 S1-2）剪切成反應托盤之

尺寸且用 6.2 g 鎂粉（純度 99.8 wt%，325 目，來自 Alfa Aesar）浸漬而不用鹽浸漬，得到 2:1:0 之 Mg:SiO₂:鹽比率。

【0175】 將 40 g 鹽分散於石英托盤床身及側面之薄層上。將二氧化矽反應混合物分散於上面且接著用 25 g 鹽層覆蓋。

【0176】 接著將托盤置於帶式爐中且經歷如表 2 中所述之 2 號熱處理（HT2）。

【0177】 熱處理之後，使反應材料冷卻，接著稍微破碎，用 1 公升去離子水沖洗且經由大布赫納濾器乾燥。接著經 2 小時緩慢添加 20 ml 37% HCl 直至與酸之任何明顯反應均停止。接著再添加多達 100 ml HCl。最後，再用去離子水沖洗產物且乾燥隔夜。

實施例 2-還原二氧化矽薄片聚結物

【0178】 使 14.4 g 二氧化矽薄片聚結物（原料 S2）與 11.5 g 鎂粉及 26 g NaCl 混合，得到 2:1:2 之 Mg:SiO₂:鹽比率。

【0179】 將 50 g 鹽分散於石英托盤床身及側面之薄層上。將二氧化矽反應混合物分散於上面且接著用 37 g 鹽層覆蓋。

【0180】 接著將托盤置於帶式爐中且經歷如上表所定義之 2 號熱處理（HT2），亦即 700°C 之峰值溫度維持 1 小時，但加熱及冷卻特徵比 HT1 快。

【0181】 熱處理之後，使反應材料冷卻，接著經歷如實施例 1-1 所述之反應後加工。

實施例 3-1-還原玻璃薄片

【0182】 使 22.2 g 玻璃薄片聚結物（原料 S3）與 17.8 g 鎂粉混合且

不與 NaCl 混合，得到 3.1:1:0 之 Mg:二氧化矽:鹽比率（假定玻璃薄片之純度為 64 wt%）。

【0183】 將 38 g 鹽分散於石英托盤床身及側面之薄層上。將二氧化矽反應混合物分散於上面且接著用 41 g 鹽層覆蓋。

【0184】 接著將托盤置於帶式爐中且經歷如表 2 中所述之 2 號熱處理（HT2）。

【0185】 熱處理之後，使反應材料冷卻，用 1 公升去離子水沖洗且經由大布赫納濾器乾燥。接著經 15 分鐘添加多達 100 ml 37% HCl。最終，再用去離子水沖洗產物且乾燥隔夜。

實施例 3-2-還原玻璃薄片

【0186】 如例如 3-1 所述還原玻璃薄片二氧化矽，但襯層及覆蓋層使用更多鹽（分別為 50 g 及 62 g）且改為使用熱處理 HT1（達到反應溫度之加熱速率較慢）。

實施例 3-3-還原玻璃薄片

【0187】 如例如 3-2 所述還原玻璃薄片二氧化矽，例外為將鹽添加至反應混合物中以得到 3:1:3 之 Mg:二氧化矽:鹽比率，對應於 14.4 g 玻璃薄片、11.5 g Mg 及 26 g NaCl（假定玻璃薄片純度為 64 wt%）。

實施例 3-4-還原玻璃薄片

【0188】 如例如 3-3 所述還原玻璃薄片二氧化矽，例外為將更多 Mg 添加至混合物中得到 4:1:3 之 Mg:二氧化矽:鹽比率，對應於 14.4 g 玻璃薄片、14.4 g Mg 及 26 g NaCl（假定玻璃薄片純度為 64 wt%）。

HF 洗滌/氧分析

【0189】 為估計反應產物及 HCl 清潔產物材料中剩餘二氧化矽之量，使產物經歷 LECO 氧分析（實施例 1 材料）或用 HF 洗滌劑處理（實施例 2 及 3 材料）。由 LECO 分析之 O₂ wt% 值，藉由假定所有氧氣均與二氧化矽有關且無其他污染物或剩餘雜質來估計剩餘二氧化矽之量，因此此計算提供二氧化矽量之上限估計值。為移除剩餘二氧化矽進行 HF 洗滌時，用每 0.5 g 還原材料 200 ml 40% HF 溶液處理樣品，且靜置 10 分鐘，之後經由布赫納濾器沖洗且乾燥。量測剩餘 HF 洗滌材料之質量且與洗滌之前的初始質量進行比較。所得百分比質量損失提供樣品中剩餘二氧化矽之近似量之上限估計值。然而同時損失少量矽。為評估由於矽損失所致之可能質量損失，將包含 99.999 wt% 純度之固體矽微粒之對照樣品用相同 HF 洗滌劑處理，導致質量減少 10%。

【0190】 表 3 列舉原料、還原材料及 HF 洗滌材料之 BET 數據。

表 3

實施例	原料 BET (m ² /g)	熱處理	反應混合物中之 Mg:二氧化矽: NaCl 比率*	還原及 HCl 清洗後之 BET (m ² /g)	HF 洗滌後之 BET (m ² /g)	因 HF 洗滌之質量損失 (%)	LECO O ₂ 分析之最大二氧化矽含量 (wt%)
1-1	-	HT1	2:1:2	164.8	-	-	74%
1-2	-	HT2	2:1:0	-	-	-	-
2	65	HT2	2:1:2	-	37.5	20%	-
3-11	0.24	HT2	3:1:1:0	29.2	42	17%	-
3-2	0.24	HT1	3:1:1:0	119.2	-	80%	74%
3-3	0.24	HT1	3:1:3	264.8	-	78%	47%
3-4	0.24	HT1	4:1:3	-	-	91%	-

* 計算此等莫耳比時，對於低純度材料 S3，考慮起始材料之二氧化矽純度，而對於材料 S1-1、S1-2 及 S2 則不加以考慮，假定其純度為 100%（各材料之純度大於至少 94 wt%）。

【0191】 參考表 3，應瞭解可用以控制矽產物之 BET 值的因素包括熱處理條件之選擇（如比較 3-1 及 3-2 所示）及鹽之存在、不存在或濃度（如比較 3-2 及 3-3 所示）。將實施例 3-2 至 3-4 與實施例 3-1 進行比較，可見熱慢化劑之量減少及鎂粉之量增加會導致最終產物中二氧化矽至矽之轉化率較低及 BET 值較高。

【0192】 圖 7A 為顯示起始材料纖維之石英棉起始材料 S1-1 之 SEM 影像。

【0193】 圖 7B 為在還原及 HCl 洗滌之後石英棉起始材料 S1-1 之直徑為 4 微米之個別纖維之 SEM 影像。形成此產物中所用之反應條件可使起始材料大部分纖維還原，未得到可觀察到之二氧化矽核心。

【0194】 圖 7C 為還原及 HCl 處理之後石英棉起始材料 S1-1 之個別纖維之 SEM 影像。在起始材料之表面，纖維具有未反應二氧化矽之無孔核心及由二氧化矽還原所形成之多孔表面。圖 7C 之纖維之直徑為 11 微米，且形成此產物所用之反應條件可使起始材料還原至約 3-4 微米之深度。如圖 7D 中所示，在 HF 處理後移除未反應二氧化矽核心，得到矽管。

【0195】 圖 8 為還原之後針刺氈席起始材料 S1-2 之直徑為 13 微米之個別纖維之 SEM 影像。纖維完全還原；無未反應核心，顯示形成此產物所用之反應條件足以將起始材料還原至至少約 6-7 微米之深度。

【0196】 圖 9A 及 9B 分別為還原之前及之後實施例 3-1 之玻璃薄片起始材料 S3 之 SEM 影像（圖 9B 顯示 HCl 處理後之還原薄片）。可見在還原之後仍維持薄片之形狀。

【0197】 圖 9C 為在還原及 HCl 處理之後實施例 3-1 之個別薄片起始

材料 S3 之 SEM 影像，顯示薄片表面之多孔結構。

【0198】 圖 9D 為在還原及 HCl 及 HF 處理之後實施例 3-1 之厚度為約 5 微米之玻璃薄片起始材料 S3 之個別薄片之 SEM 影像。初始二氧化矽薄片形態在整個還原、HCl 處理及 HF 移除剩餘氧化物相中得以保持。

【0199】 圖 9E 為在還原及 HCl 及 HF 處理之後實施例 3-2 之厚度約 15 微米之玻璃薄片起始材料 S3 之個別薄片邊緣之 SEM 影像。中空區域很明顯，指示在所用反應條件下薄片核心之二氧化矽保持未反應且在 HF 處理期間移除。

【0200】 在還原、HCl 處理及 HF 處理之後實施例 3-1 之矽薄片微粒之 EDX 量測經連接於 SEM 且在 20 KV 加速電壓及 8 mm 之工作距離下操作之來自 Oxford Instruments 之 X-max 80 裝置收集。在移除碳（其來自樣品載片）、氟（來自 HF 處理）及氧（其受樣品室內之氛圍強烈影響）之光譜信號之後，所偵測元素之質量百分比為：

矽- 88.5 wt%

鎂- 9 wt%

鋁- 2.5 wt%

實施例 4-還原電紡二氧化矽所得之矽

【0201】 直徑 100-200 nm 之二氧化矽奈米纖維藉由電紡來製備，如「Preparation of ultrafine silica fibers using electrospun PVA/silatrane composite fibers as precursor」. M.Krissanasraeranee 等人, J.Am.Ceram.Soc. 91, 2830-5 (2008) 所述。接著將所得二氧化矽網轉子研磨以產生 d50 纖維長度在 1-20 微米範圍內之奈米纖維粉末。接著使二氧化矽粉末與鎂粉以莫耳比 1:2 ($\text{SiO}_2:\text{Mg}$)

摻合。接著使二氧化矽/鎂摻合物與研磨氯化鈉粉末以例如 1:1 之 NaCl 與二氧化矽/鎂摻合物之重量比混合，該重量比等於 2:1:1 之 Mg:SiO₂:NaCl 莫耳比。使用帶式爐，乾燥摻合物且接著在氫氣中視所需還原程度及批量而在 500-800°C 範圍內之溫度下進行熱處理。反應物批料之溫度視多種因素而定且較佳針對過程控制來監測。視所需矽純度而定，還原之粉末在 50-80°C 下用 20%-40% HCl 瀝濾 1-5 小時，且接著用水沖洗 1-5 小時。

實施例 5-還原生物源二氧化矽所得之矽

【0202】 將諸如阿氏偕老同穴 (*euplectella aspergillum*) 之海洋海綿之樣品轉子研磨成 20-50 微米之 d50 粒度。使粉末經歷 HCl，水沖洗，乾燥及鍛燒處理（例如在 500°C 空氣中維持 2 小時）以移除剩餘有機相。接著如以上具體實例加工生物源二氧化矽原料粉末，以便轉變成網狀互連矽纖維粉末。

【0203】 本發明人已發現，與製造該等矽粉末之現有方法相比，本文所述方法可以更加成本有效且可擴充為大製造量之過程製造包含具有高縱橫比（例如至少 3:1）及小較小尺寸（例如最小尺寸小於 10 微米或甚至小於 1 微米）之結構要素之微粒矽材料。此外，已發現可控制該過程以經由部分還原二氧化矽原料及移除剩餘二氧化矽核心而產生中空結構，諸如管或中空薄片。此外，已發現可使用本文所述方法製造具有由所量測 BET 值特性化之中至低比表面積（例如小於 50 m²/g 之 BET 值）的矽產物。該等矽材料可用於各種不同應用中，但其尤其適用作電化電池中之電極之活性成分，尤其用作可充電金屬離子電池之陽極（諸如鋰離子電池陽極）中之活性成分。低 BET 值使在該等電池中形成 SEI 層所引起之第一循環容量損失

保持最小，且結構矽要素之尺寸及形狀改良充電及放電期間之循環效能且有助於維持電極成分之間的電子連接性。具有中空核心之微粒亦可藉由提供內部空隙空間而進一步改良該等電池之效能，矽材料可在充電期間向該空隙空間中膨脹以降低電極複合物厚度之總膨脹。若微粒經適當進一步處理以封閉中空核心使得在使用期間不與電池電解質之有機溶劑接觸，則可進一步降低第一循環損失。

【0204】 儘管本發明已根據特定例示性具體實例進行描述，但應瞭解在不背離如以下申請專利範圍中所述本發明之範疇之情況下，本文所揭示之特徵之各種修改、改變及/或組合對熟習此項技術者而言為顯而易見的。

【符號說明】

【0205】

申請專利範圍

1. 一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含以下步驟：還原包含縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米之含二氧化矽微粒的微粒起始材料，或還原包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒的微粒起始材料，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含二氧化矽微粒或該等細長結構要素之縱橫比為至少 5:1。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該等含二氧化矽微粒或該等細長結構要素之最小尺寸小於 10 微米。
4. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項之方法，其中該等含二氧化矽微粒或該等細長結構要素之最小尺寸小於 3 微米。
5. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該起始材料之實質上所有二氧化矽均得以還原。
6. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該矽材料之幾何表面積實質上與該起始材料之幾何表面積相同。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之方法，其中該等起始材料微粒之表面之二氧化矽得以還原且該等起始材料微粒之核心之二氧化矽未還原。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該核心處之該二氧化矽選擇性移除。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該核心處之該二氧化矽係藉由暴露於 HF 而選擇性地移除。
10. 如申請專利範圍第 8 項或第 9 項之方法，其中在選擇性移除二氧化矽之

後所形成之該含矽微粒材料為具有中空核心之薄片或管。

11. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該含矽材料之幾何表面積大於與該起始材料之幾何表面積。
12. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該含矽材料之該等微粒之形狀實質上與該等起始材料微粒之形狀相同。
13. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該起始材料為 n 型或 p 型摻雜。
14. 如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項之方法，其中該起始材料未摻雜。
15. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該等起始材料微粒具有開放構架結構。
16. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該起始材料在不大於 750°C、視情況不大於 650°C 之反應溫度下還原。
17. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該起始材料係藉由暴露於液態金屬或金屬蒸氣而還原。
18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該金屬為鎂或鈣。
19. 如申請專利範圍第 17 項或第 18 項之方法，其中該還原係在熱慢化劑、視情況在鹽存在下進行。
20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中使該熱慢化劑與該起始材料及還原劑混合。
21. 如申請專利範圍第 19 項或第 20 項之方法，其中使熱慢化劑層與該起始材料接觸。

22. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該二氧化矽係藉由暴露於使該二氧化矽還原與該矽摻雜之還原組成物而還原。
23. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其包含塗佈該含矽材料之至少一部分表面之另一步驟。
24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該含矽材料之至少一部分表面用二氧化矽或碳塗佈。
25. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該起始材料係藉由電紡二氧化矽而形成。
26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該起始材料係藉由將二氧化矽電紡於設定該起始材料之形狀的圖案化集電器上而形成。
27. 如申請專利範圍第 25 項或第 26 項之方法，其中二氧化矽係與聚合物一起電紡。
28. 如申請專利範圍第 25 項或第 26 項之方法，其中僅電紡二氧化矽。
29. 如申請專利範圍第 1 項至第 24 項中任一項之方法，其中該起始材料為生物源二氧化矽。
30. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該起始材料具有實質上封閉之空隙體積且該最小尺寸為封閉該空隙體積之該起始材料之壁厚。
31. 如申請專利範圍第 1 項至第 29 項中任一項之方法，其中該起始材料之最小尺寸為該起始材料之外部厚度。
32. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該含矽材料之 BET 值與該起始材料之 BET 值相同或小於該起始材料之 BET 值。
33. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該含矽材料之 BET 值小於 100

m²/g。

34. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該起始材料中之二氧化矽不大於 95 wt%。
35. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中該起始材料中之二氧化矽不大於 90 wt%。
36. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該含矽微粒材料經處理以移除反應副產物。
37. 如申請專利範圍第 356 項之方法，其中反應副產物係藉由 HCl 處理而移除。
38. 如申請專利範圍中前述任一項之方法，其中該含矽微粒材料經蝕刻而形成由該微粒材料之矽核心延伸出之矽柱。
39. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中該含矽微粒材料係藉由金屬輔助化學蝕刻來蝕刻。
40. 一種含矽微粒材料，其可藉由如申請專利範圍中前述任一項之方法獲得。
41. 一種包含如申請專利範圍第 40 項之含矽材料之活性材料的電極。
42. 如申請專利範圍第 41 項之電極，其中該電極進一步包含與該活性材料電接觸的導電性集電器。
43. 一種包含如申請專利範圍第 40 項之含矽微粒材料及至少一種溶劑之漿料。
44. 一種形成如申請專利範圍第 42 項之電極之方法，該方法包含將如申請專利範圍第 43 項之漿料沈積於該導電性集電器上及蒸發該溶劑之步驟。
45. 一種可充電金屬離子電池組，其包含陽極，該陽極包含能夠讓金屬離子

嵌入且釋放之如申請專利範圍第 41 項或第 42 項之電極；陰極，該陰極由能夠釋放及再吸收該等金屬離子之含金屬化合物形成；及介於該陽極與該陰極之間的電解質。

46. 如申請專利範圍第 45 項之可充電金屬離子電池組，其中該金屬離子電池組為鋰離子電池組。
47. 一種形成含矽材料之方法，該方法包含電紡含二氧化矽之材料及還原含二氧化矽之電紡材料的步驟。
48. 如申請專利範圍第 47 項之方法，其中待還原之該含二氧化矽之電紡材料包含縱橫比為至少 3:1、視情況至少 5:1 且最小尺寸小於 15 微米、視情況小於 3 微米之含二氧化矽微粒，或還原的微粒起始材料包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1、視情況至少 5:1 且最小尺寸小於 15 微米、視情況小於 3 微米。
49. 一種形成矽之方法，其包含還原生物源二氧化矽之步驟。
50. 如申請專利範圍第 49 項之方法，其中待還原之該電紡二氧化矽包含縱橫比為至少 3:1、視情況至少 5:1 且最小尺寸小於 15 微米、視情況小於 3 微米之含二氧化矽微粒，或還原的微粒起始材料包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1、視情況至少 5:1 且最小尺寸小於 15 微米、視情況小於 3 微米。
51. 一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料之步驟，其中該微粒起始材料中之二氧化矽不大於 95 wt%。
52. 如申請專利範圍第 51 項之方法，其中該微粒起始材料中之二氧化矽不大於 90 wt%。

53. 一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料之步驟，其中該含矽微粒材料之每單位重量表面積小於 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
54. 如申請專利範圍第 53 項之方法，其中該含矽微粒材料之每單位重量表面積小於 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
55. 如申請專利範圍第 53 項或第 54 項之方法，其中該微粒起始材料包含非晶形或奈米晶二氧化矽且該含矽微粒材料包含微晶或奈米晶矽。
56. 如申請專利範圍第 53 項至第 55 項中任一項之方法，其中該微粒起始材料包含軟化溫度低於還原該起始材料之反應溫度之二氧化矽。
57. 一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料之步驟，其中該微粒起始材料與熱慢化劑層接觸。
58. 一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含以下步驟：部分還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料中之二氧化矽，及處理該部分還原之二氧化矽以移除剩餘起始材料。
59. 如申請專利範圍第 58 項之方法，其中該剩餘起始材料係使用 HF 移除。
60. 如申請專利範圍第 58 項或第 59 項之方法，其中該剩餘起始材料經移除而在含矽微粒材料中形成中空核心。
61. 如申請專利範圍第 60 項之方法，其中該含矽微粒材料為具有中空核心之薄片或管。

圖式

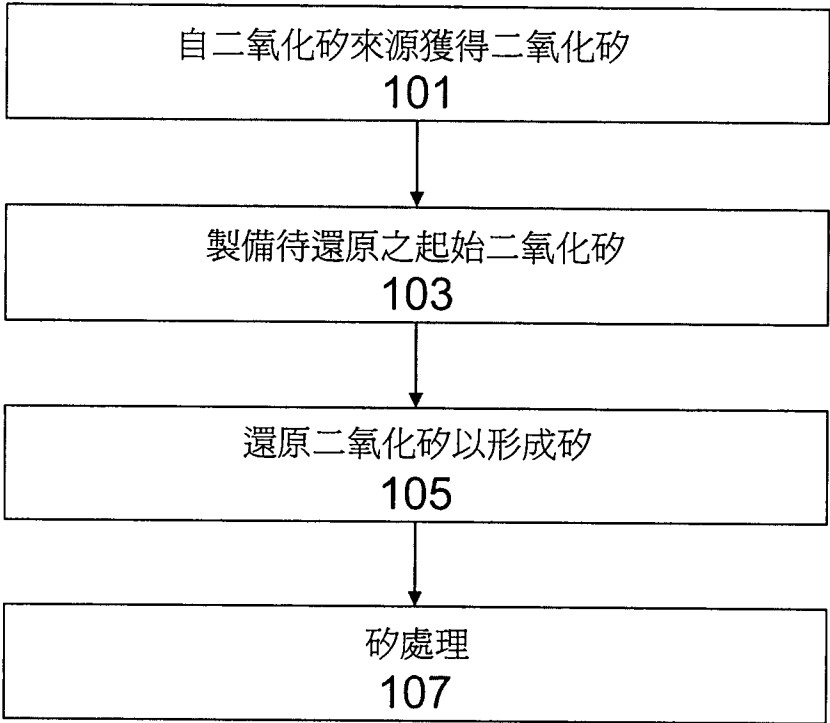


圖1

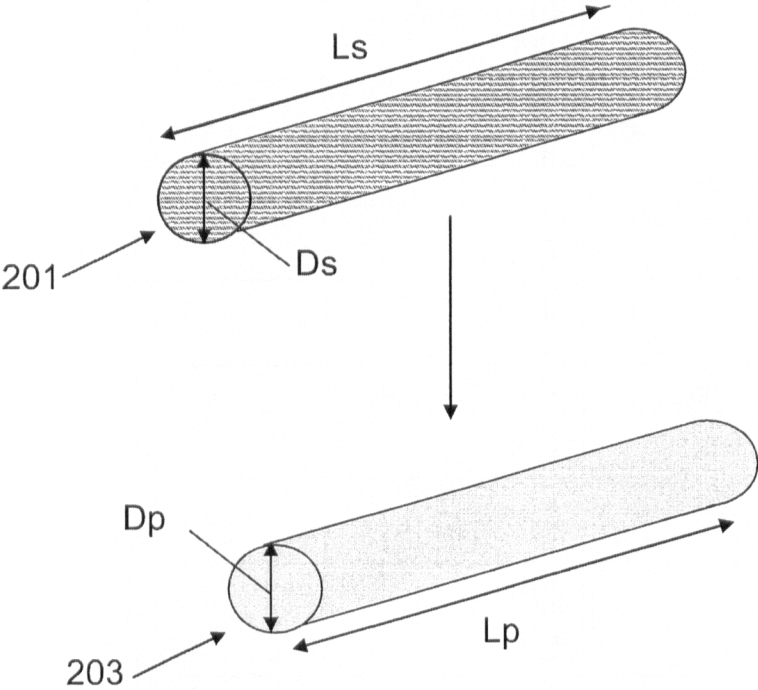


圖2A

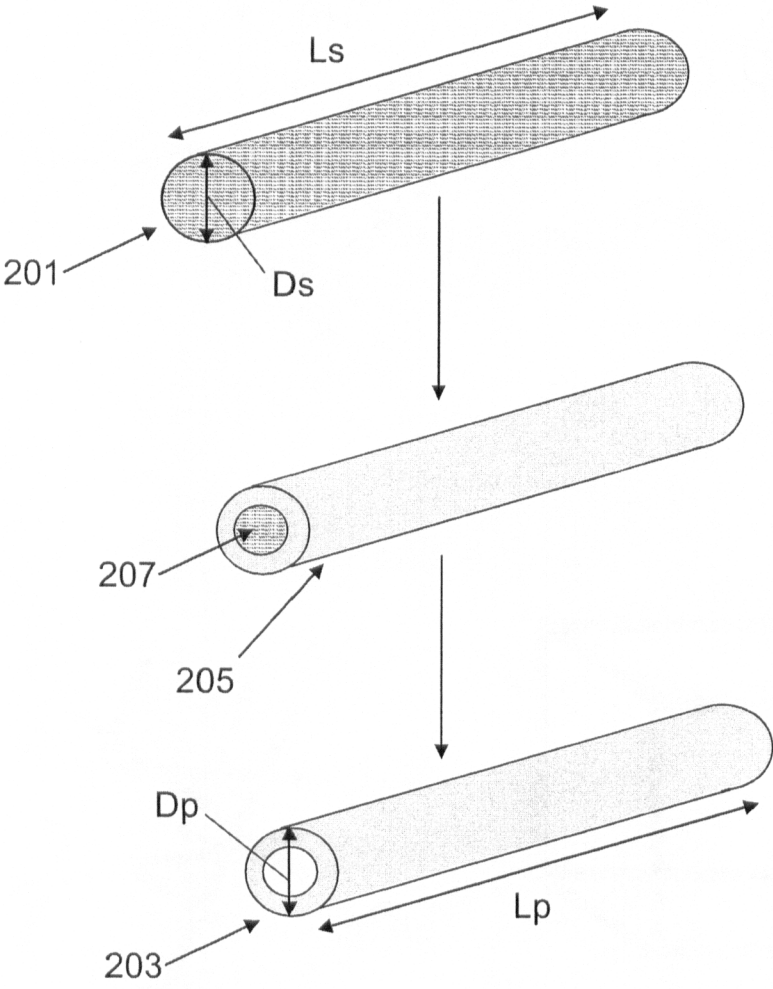


圖2B

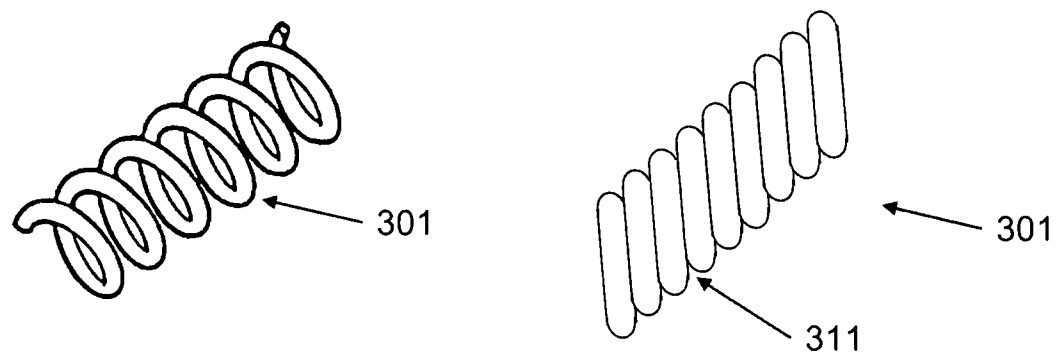


圖3

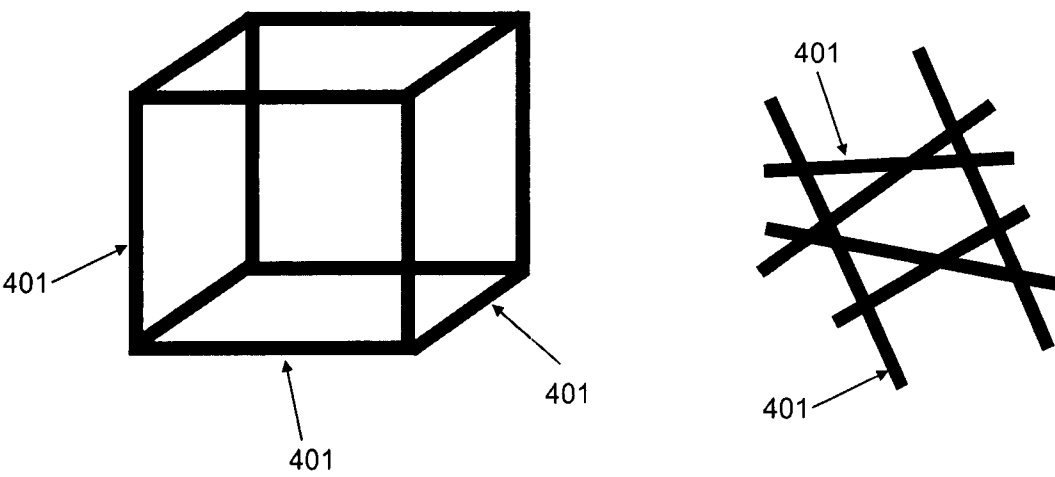


圖4

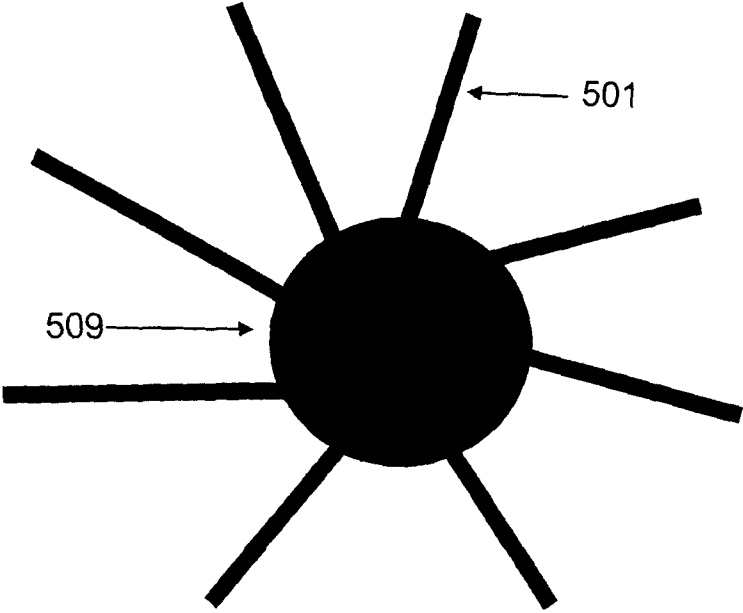


圖5

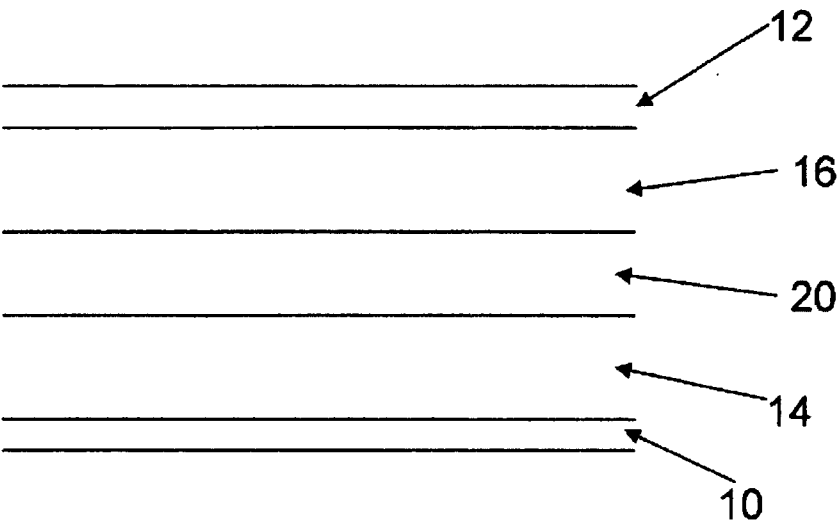


圖6

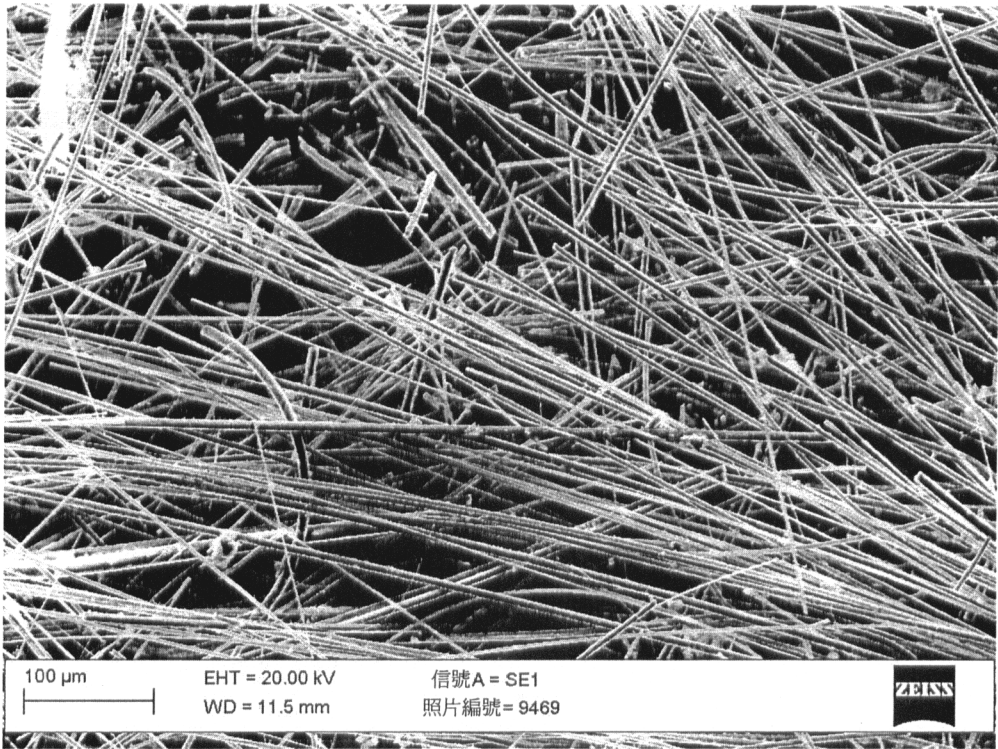


圖7A

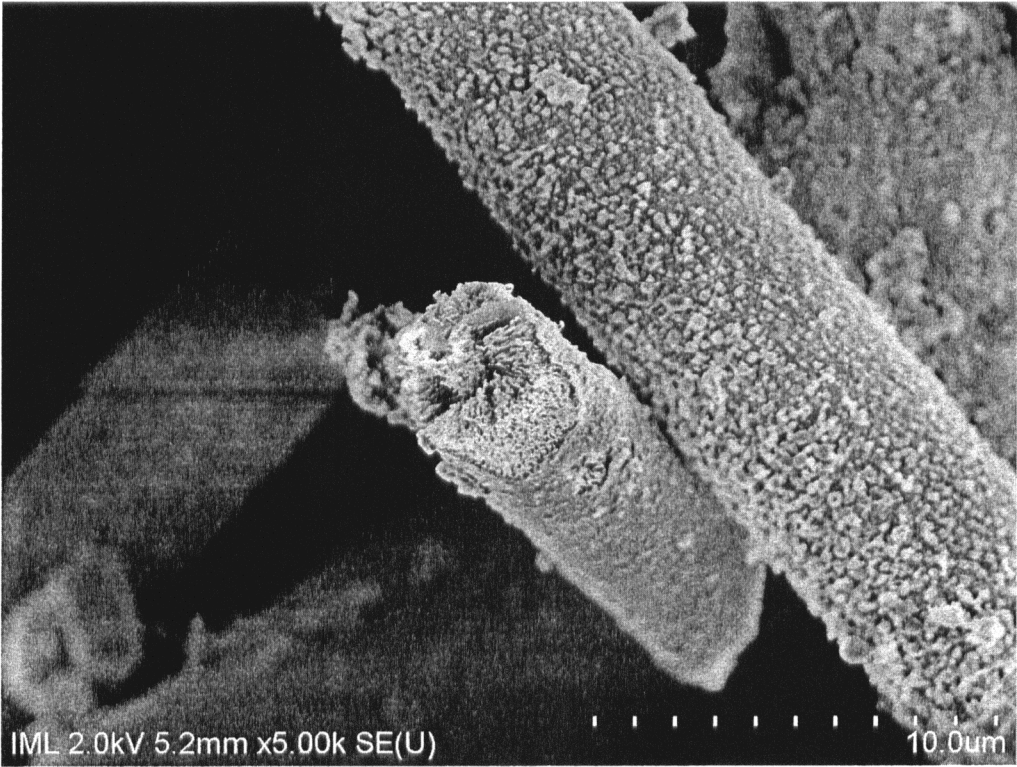


圖7B

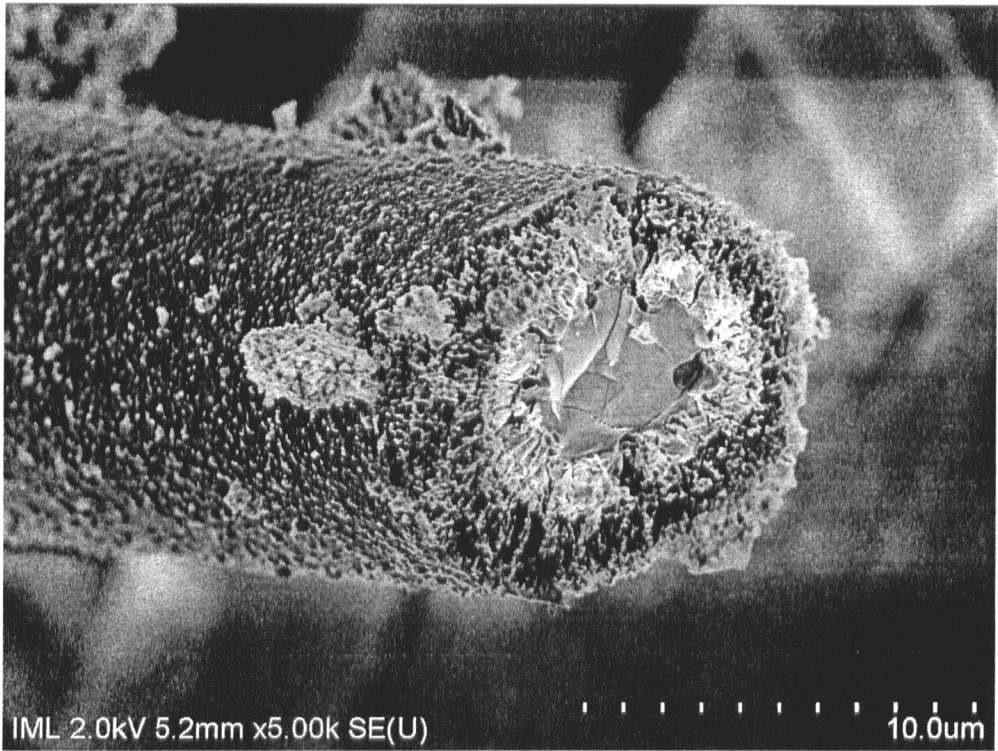


圖7C

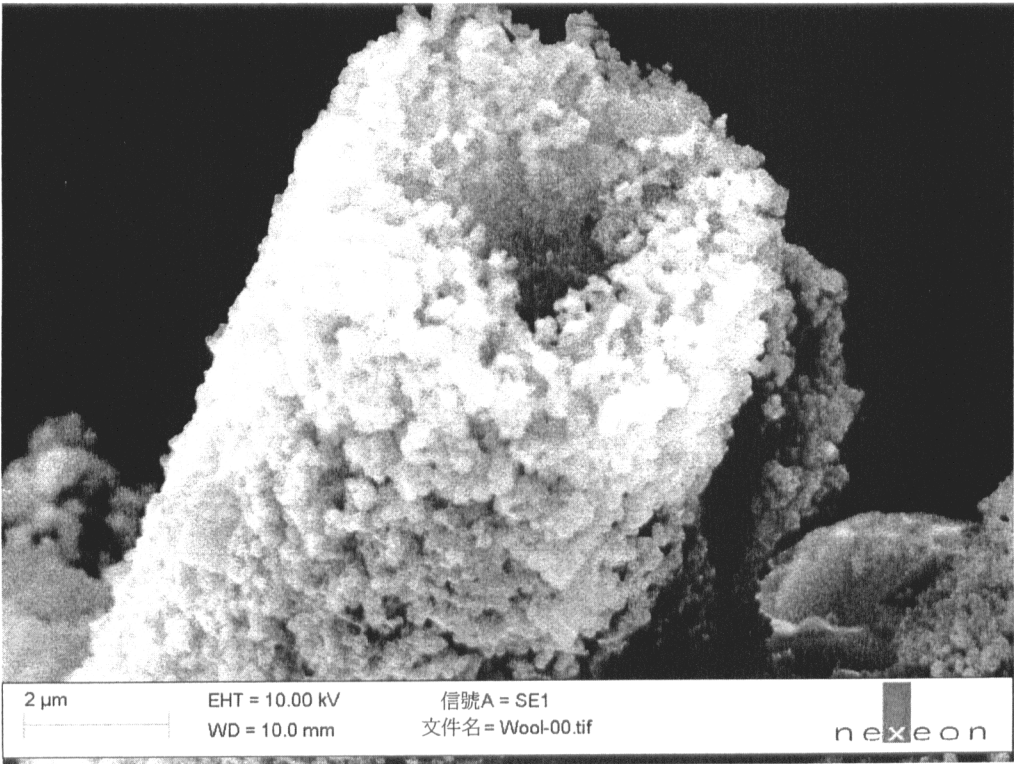


圖7D

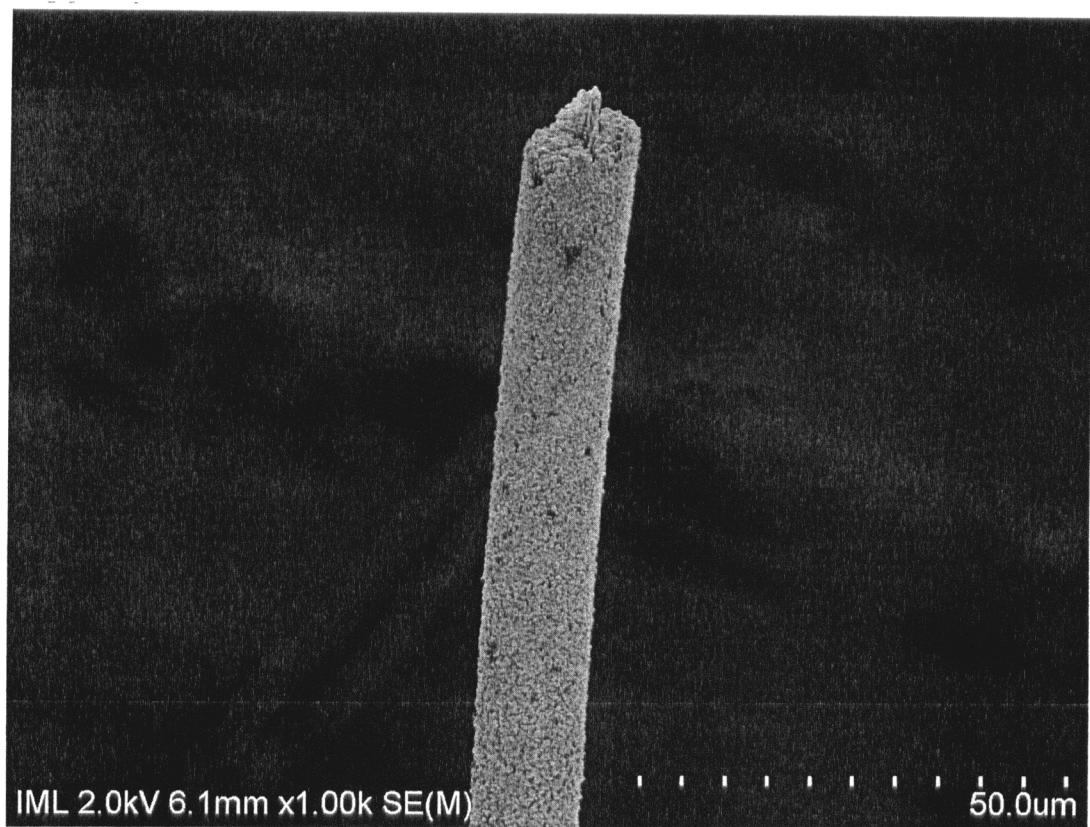


圖8

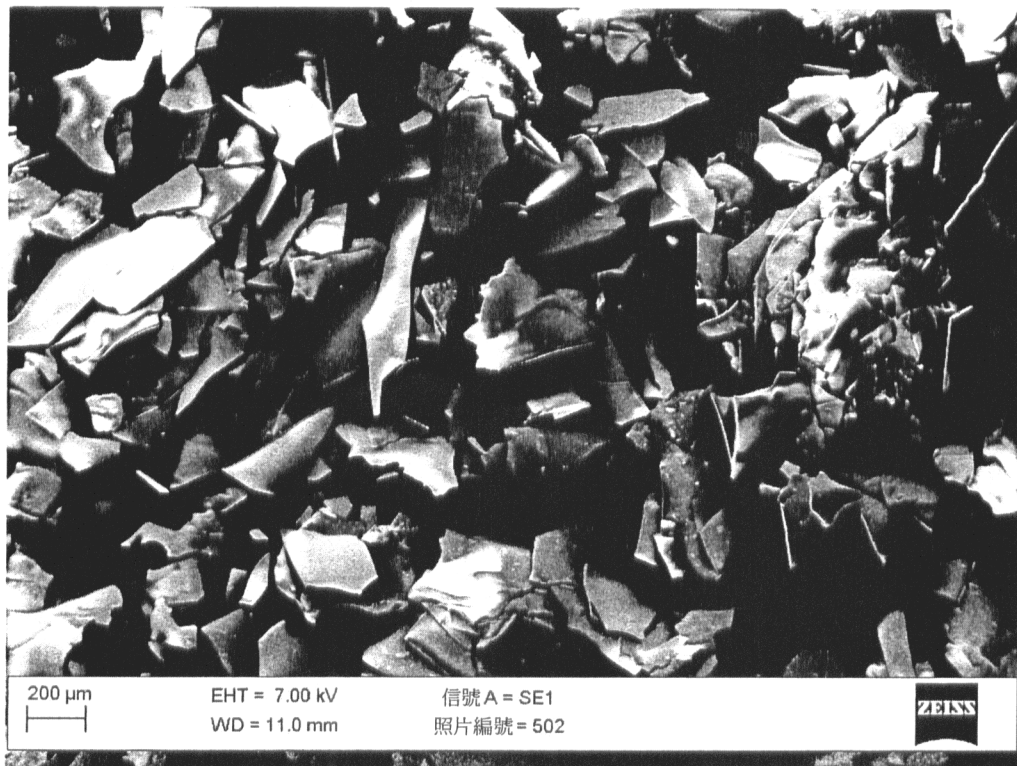


圖9A

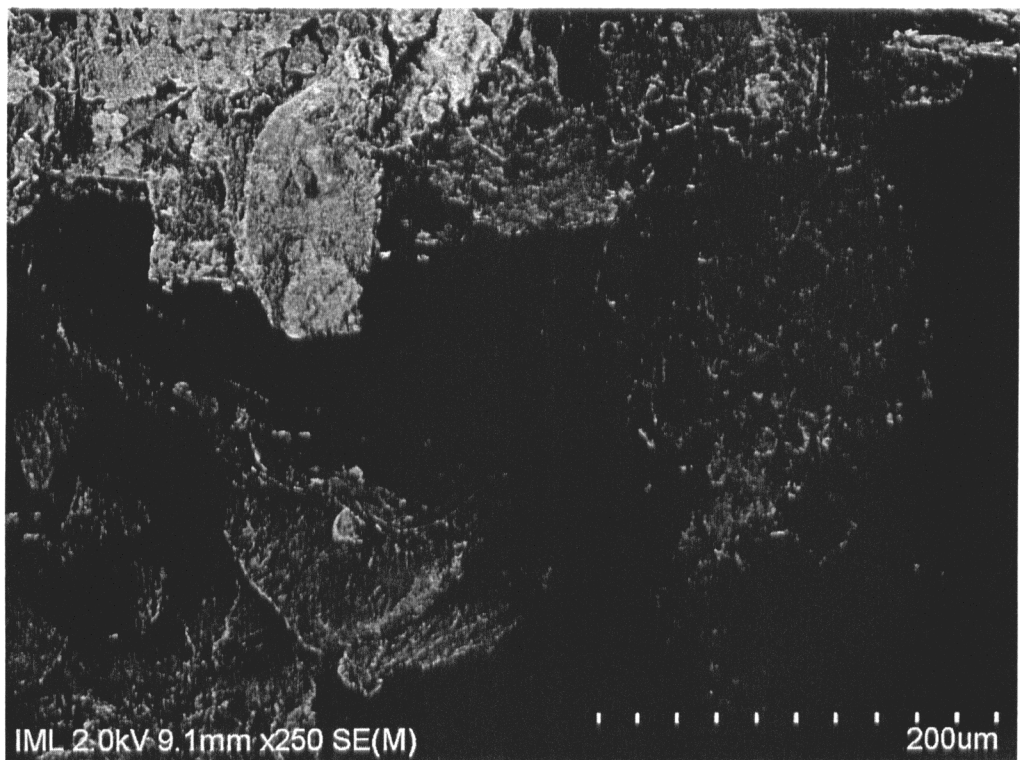


圖9B

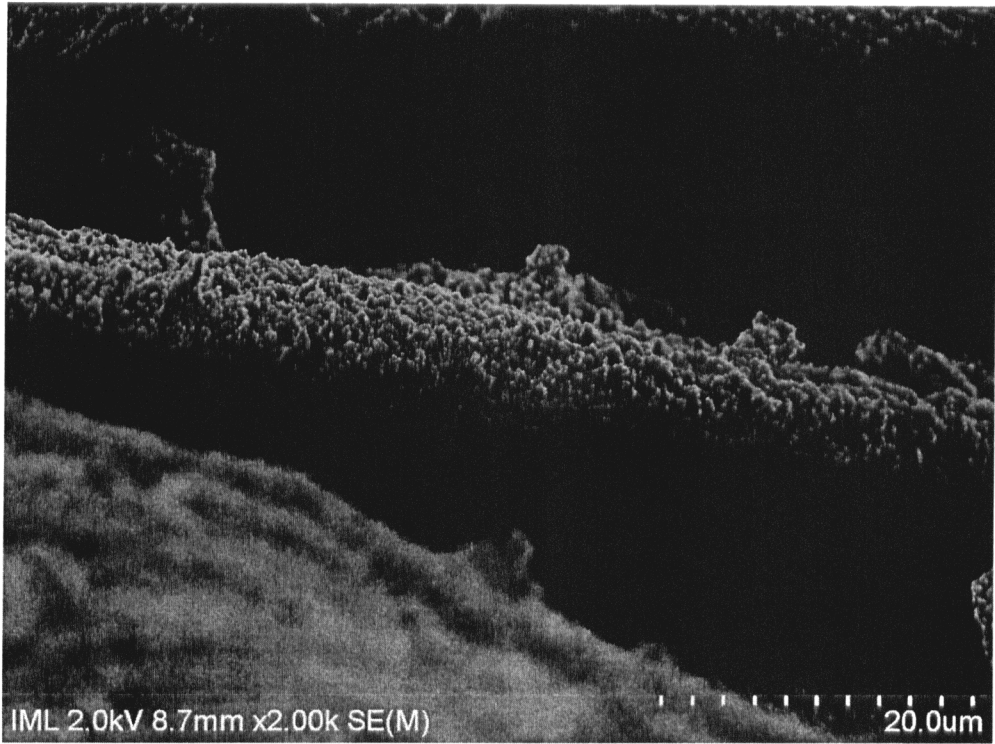


圖9C

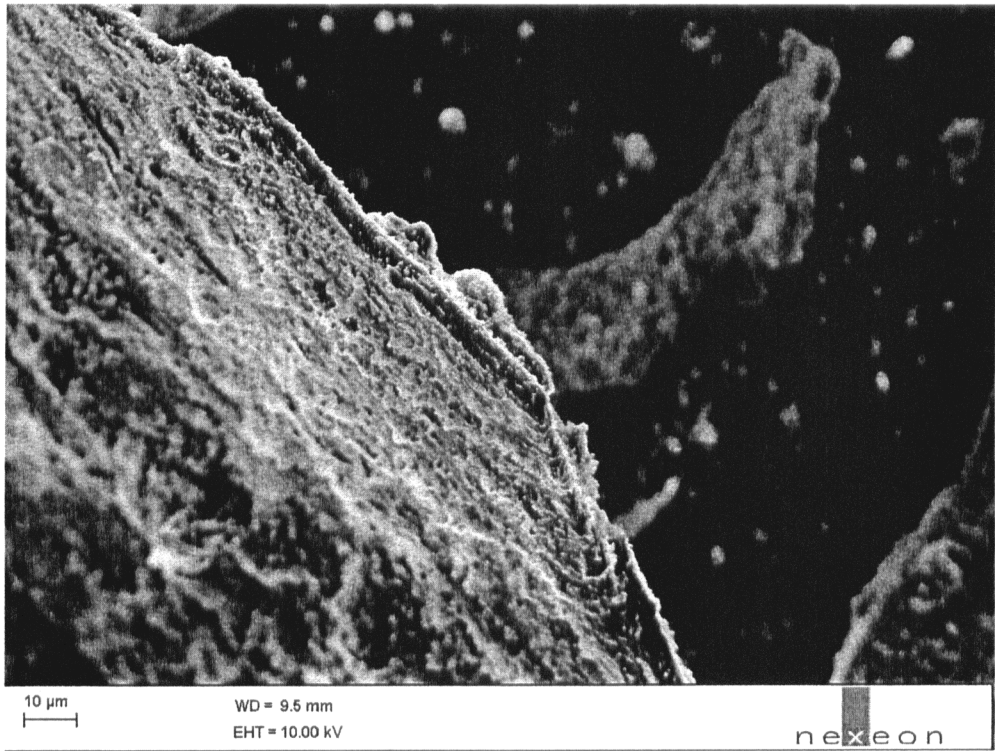


圖9D

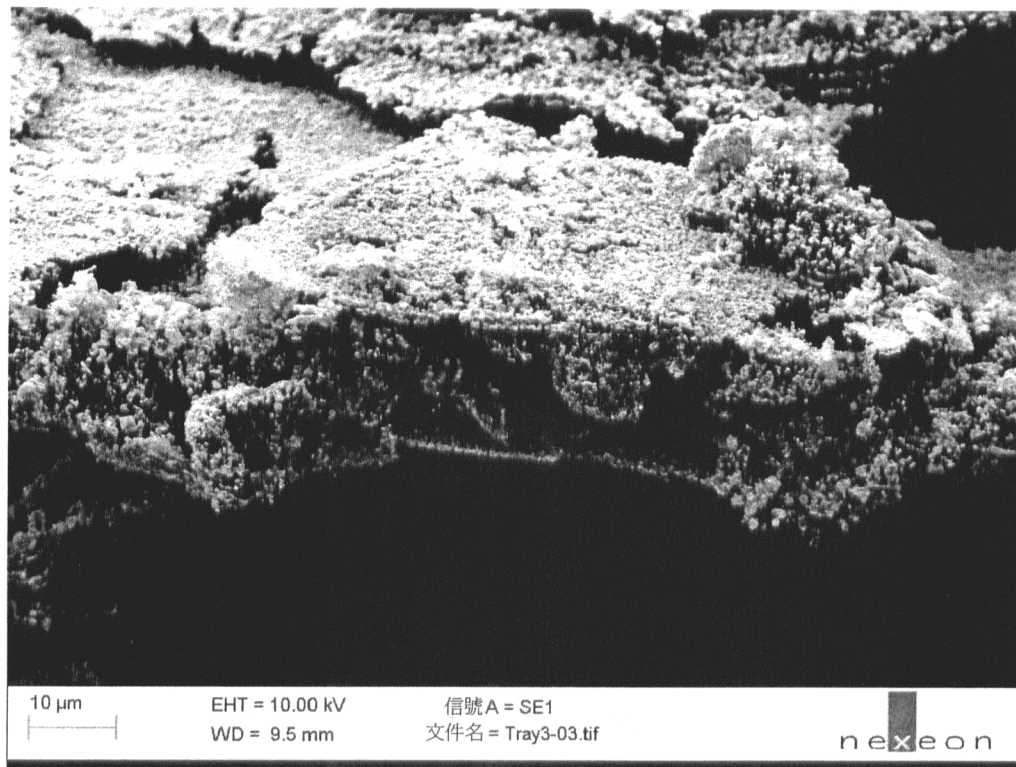


圖9E

102119555 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)

形成矽的方法

Method of Forming Silicon

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種形成含矽微粒材料之方法。

【先前技術】

【0002】 例如鋰離子電池組之可充電金屬離子電池組已廣泛用於諸如行動電話及膝上型電腦之攜帶型電子裝置，且在電動車輛或混合電動車輛中之應用日益增加。

【0003】 可充電金屬離子電池組具有陽極層；能夠釋放且再嵌入金屬離子之陰極層；及該等陽極層與陰極層之間的電解質。當電池組電池充滿電時，金屬離子已由含金屬離子之陰極層經由電解質傳輸至陽極層中。在鋰離子電池組之基於石墨之陽極層之情況下，鋰與石墨反應產生化合物 Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$)。石墨作為複合陽極層中之電化學活性材料具有 372 mAh/g 之最大容量。

【0004】 亦已知使用容量可高於石墨之基於矽之活性陽極材料。可提供呈纖維形式之矽。

【0005】 WO 2009010758 揭示一種如下形成矽纖維之方法：第一步驟為各向異性蝕刻矽微粒以形成具有矽核心及由核心延伸出之矽柱之微粒，及第二步驟為藉由刮削、攪動或化學蝕刻該柱狀微粒而自該有矽柱之微粒核心分離該矽柱。

【0006】 應瞭解此方法產生之矽纖維之產率（以起始材料之質量百分比計）有限，此係因為第一蝕刻步驟中蝕刻掉之起始材料之矽不能對矽纖維產物之質量有貢獻。亦可能之情況為並非所有剩餘矽核心均可再循環以進一步產生纖維，因此此舉亦不能對纖維產物之質量有貢獻。此外，形成起始材料之矽微粒並非天然可獲得且必須使用工業過程製造，由此增加了成本及碳足跡。

【0007】 Jia 等人，「Novel Three-Dimensional Mesoporous Silicon for High Power Lithium-Ion Battery Anode Material」, *Adv. Energy Mater.* 2011, 1, 1036-1039 及 Chen 等人，「Mesoporous Silicon Anodes Prepared by Magnesiothermic Reduction for Lithium Ion Batteries」, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (9) A1055-A1059 (2011)揭示藉由對二氧化矽模板進行鎂熱還原來形成中孔矽。

【0008】 Yu 等人，「Reversible Storage of Lithium in Silver-Coated Three-Dimensional Macroporous Silicon」, *Adv. Mater.* 2010, 22, 2247-2250 揭示對二氧化矽粉末進行鎂熱還原。

【0009】 Richman 等人，「Ordered Mesoporous Silicon through Magnesium Reduction of Polymer Templated Silica Thin Films」, *Nano Lett.*, Vol. 8, No. 9, 2008, 3075-3079 一種使用溶膠-凝膠二氧化矽前驅物及二嵌段共聚物模板經由蒸發誘導之自組裝（EISA），隨後藉由鎂蒸氣將二氧化矽還原成矽來製造中孔二氧化矽（SiO₂）薄膜之方法。

【0010】 本發明之目的為提供一種形成細長含矽結構之方法。

【0011】 本發明之另一目的為提供一種形成含有細長含矽結構作

為結構化微粒之要素之結構化微粒的高產率方法。

【0012】 本發明之另一目的為提供一種大規模形成細長含矽結構之可持續方法。

【0013】 本發明之另一目的為提供一種形成細長含矽結構的方法，該等結構具有使其應用效能改良的某些形狀、形式及尺寸特徵，且不易藉由其他方法大批製造。

【發明內容】

○ 【0014】 在第一態樣中，本發明提供一種形式含矽微粒材料之方法，該方法包含以下步驟：還原包含縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米之含二氧化矽微粒之微粒起始材料，或還原包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒之微粒起始材料，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1 且最小尺寸小於 15 微米。

【0015】 視情況，含二氧化矽微粒或細長結構要素之縱橫比為至少 5:1。

○ 【0016】 視情況，含二氧化矽微粒或細長結構要素之最小尺寸小於 10 微米。

【0017】 視情況，含二氧化矽微粒或細長結構要素之最小尺寸小於 3 微米。

【0018】 視情況，還原起始材料中之實質上所有二氧化矽。

【0019】 視情況，矽材料之幾何表面積實質上與起始材料之幾何表面積相同。

【0020】 視情況，還原起始材料微粒表面處之二氧化矽且不還原起

始材料微粒核心處之二氧化矽。

【0021】 視情況，選擇性地移除核心處之二氧化矽。

【0022】 視情況，藉由暴露於 HF 選擇性地移除核心處之二氧化矽。

【0023】 視情況，選擇性移除二氧化矽之後所形成之含矽微粒材料為具有中空核心之薄片或管。

【0024】 視情況，含矽材料之幾何表面積大於起始材料之幾何表面積。

【0025】 視情況，含矽材料微粒的形狀與起始材料微粒之形狀實質上相同。

【0026】 視情況，起始材料為 n 型摻雜或 p 型摻雜。

【0027】 視情況，起始材料無摻雜。

【0028】 視情況，起始材料微粒具有開放構架結構。

【0029】 視情況，在不大於 750°C，視情況不大於 650°C 之反應溫度下還原起始材料。

【0030】 視情況，藉由暴露於液態金屬或金屬蒸氣還原起始材料。

【0031】 視情況，金屬為鎂或鈣。

【0032】 視情況，還原在熱慢化劑、視情況鹽存在下進行。

【0033】 視情況，使熱慢化劑與起始材料及還原劑混合。

【0034】 視情況，使熱慢化劑層與起始材料接觸。

【0035】 視情況，藉由暴露於引起二氧化矽還原與矽摻雜之還原組成物還原二氧化矽。

【0036】 視情況，該方法包含塗佈含矽材料之至少一部分表面的另

【0062】 在第八態樣中，本發明提供一種形成矽之方法，該方法包含還原生物源二氧化矽之步驟。

【0063】 視情況，根據第八態樣，待還原之電紡二氧化矽包含縱橫比為至少 3:1、視情況至少 5:1 且最小尺寸小於 15 微米、視情況小於 3 微米之含二氧化矽微粒，或還原包含含有複數個細長結構要素之含二氧化矽微粒之微粒起始材料，各細長結構要素之縱橫比為至少 3:1、視情況至少 5:1 且最小尺寸小於 15 微米、視情況小於 3 微米。

O

【0064】 在第九態樣中，本發明提供一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料之步驟，其中該微粒起始材料中之二氧化矽不大於 95 wt%。

【0065】 視情況，根據第九態樣，微粒起始材料中之二氧化矽不大於 90 wt%。

【0066】 在第十態樣中，本發明提供一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料之步驟，其中該含矽微粒材料之每單位重量比表面積小於 100 m²/g。

O

【0067】 視情況，根據第十態樣，含矽微粒材料之每單位重量比表面積小於 50 m²/g。

【0068】 在第十一態樣中，本發明提供一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料之步驟，其中使該微粒起始材料與熱慢化劑層接觸。

【0069】 在第十二態樣中，本發明提供一種形成含矽微粒材料之方法，該方法包含以下步驟：部分還原包含含二氧化矽微粒之微粒起始材料

中之二氧化矽；及處理部分還原之二氧化矽以移除剩餘起始材料。

【0070】 視情況，根據第十二態樣，使用 HF 移除剩餘起始材料。

【0071】 視情況，根據第十二態樣，移除剩餘起始材料以在含矽微粒材料中形成中空核心。

【0072】 視情況，根據第十二態樣，含矽微粒材料為具有中空核心之薄片或管。

【0073】 應瞭解，第一態樣之方法之視情況存在之特徵及步驟可用於第七、第八、第九、第十、第十一或第十二態樣中任一者之方法，包括（但不限於）處理含二氧化矽材料以形成起始材料；在還原之後處理含矽產物；還原過程之視情況存在之特徵；起始材料及含矽產物之組成；及起始材料及含矽產物之尺寸。在如第三、第四、第五及第六態樣所述之電極、漿料及金屬離子電池組中，可使用可藉由第七、第八、第九、第十、第十一或第十二態樣中任一者獲得之含矽產物替代可藉由第一態樣獲得之產物。

【圖式簡單說明】

【0074】

圖 1 為說明本發明之一個具體實例之方法的流程圖；

圖 2A 說明本發明之一個具體實例之方法；

圖 2B 說明本發明之另一個具體實例之方法；

圖 3 說明本發明之具體實例之彈簧樣及螺旋凹槽形起始材料；

圖 4 說明本發明之具體實例之由複數個含二氧化矽細長要素形成之例示性起始材料；

圖 5 說明本發明之一個具體實例之具有核心及由其延伸出之含二氧化矽細長要素之例示性起始材料；

圖 6 說明金屬離子電池組；

圖 7A 為石英棉起始材料 S1-1 之 SEM 影像；

圖 7B 為完全還原及 HCl 處理之後石英棉起始材料 S1-1 之個別纖維之 SEM 影像；

圖 7C 為部分還原及 HCl 處理之後石英棉起始材料 S1-1 之個別纖維之 SEM 影像；

圖 7D 為還原、HCl 處理及移除剩餘二氧化矽之後石英棉起始材料 S1-1 之個別纖維之 SEM 影像；

圖 8 為還原及 HCl 處理之後氈席(mat)起始材料 S1-2 之個別纖維之 SEM 影像；

圖 9A 為玻璃薄片起始材料 S3 之 SEM 影像；

圖 9B 為還原及 HCl 處理之後玻璃薄片起始材料 S3 之 SEM 影像；

圖 9C 為還原及 HCl 處理之後玻璃薄片起始材料 S3 之個別薄片之 SEM 影像；

圖 9D 為還原及 HCl 及 HF 處理之後玻璃薄片起始材料 S3 之個別薄片之 SEM 影像；及

圖 9E 為還原及 HCl 及 HF 處理之後玻璃薄片起始材料 S3 之個別薄片邊緣之 SEM 影像。

【實施方式】

【0075】 圖 1 為說明本發明之一個具體實例之方法的流程圖。

【0076】 在第一階段 101 中，自二氧化矽來源獲得二氧化矽。在一種配置中，可在步驟 103 修改獲得之二氧化矽，例如經修改而改變其形狀以提供結構化起始材料，諸如含有二氧化矽之起始材料之細長微粒，或包含複數個該等細長微粒之結構，其在步驟 105 中還原成矽以形成含矽產物，較佳接著清洗以移除還原反應副產物。其他修改可為以下一或多者：使源材料之形態發生變化及在源材料中包括添加劑，諸如摻雜劑。在另一種配置中，若獲得之二氧化矽呈適當結構化形式，則不經任何修改便可作為起始二氧化矽用於二氧化矽還原。

【0077】 結構化起始材料可基本上由二氧化矽組成，或其可含有一或多種其他材料。同樣，由還原結構化起始材料所形成之含矽產物可基本上由矽組成或可含有一或多種其他材料。視情況，該結構化起始材料可含有大於 50 wt% 之二氧化矽。其他材料可提供於結構化起始材料之表面上或可由結構化起始材料之二氧化矽表面實質上封閉。

【0078】 由步驟 105 獲得之含矽產物可較佳在移除所有或大部分反應副產物之後直接使用，例如作為金屬離子電池組之活性陽極材料，或其可在使用之前視情況在步驟 107 中進一步處理。實例進一步處理可包括改變經還原材料之組成及/或形狀之處理，諸如摻雜、移除剩餘二氧化矽或其他雜質、用塗料對矽進行表面修改、及結構修改，諸如金屬輔助蝕刻以在矽表面上形成細長結構，

【0079】 經還原材料可與一或多種其他電活性或導電性材料組合以形成含有經還原材料之複合材料。例示性電活性及導電性材料包括電活性及/或導電性碳材料，例如石墨、石墨烯、碳黑、奈米碳管及碳奈米纖維。

摻合。接著使二氧化矽/鎂摻合物與研磨氯化鈉粉末以例如 1:1 之 NaCl 與二氧化矽/鎂摻合物之重量比混合，該重量比等於 2:1:1 之 Mg:SiO₂:NaCl 莫耳比。使用帶式爐，乾燥摻合物且接著在氬氣中視所需還原程度及批量而在 500-800°C 範圍內之溫度下進行熱處理。反應物批料之溫度視多種因素而定且較佳針對過程控制來監測。視所需矽純度而定，還原之粉末在 50-80°C 下用 20%-40% HCl 瀝濾 1-5 小時，且接著用水沖洗 1-5 小時。

實施例 5-還原生物源二氧化矽所得之矽

○ 【0202】 將諸如阿氏偕老同穴（*euplectella aspergillum*）之海洋海綿之樣品轉子研磨成 20-50 微米之 d50 粒度。使粉末經歷 HCl，水沖洗，乾燥及鍛燒處理（例如在 500°C 空氣中維持 2 小時）以移除剩餘有機相。接著如以上具體實例加工生物源二氧化矽原料粉末，以便轉變成網狀互連矽纖維粉末。

○ 【0203】 本發明人已發現，與製造該等矽粉末之現有方法相比，本文所述方法可以更加成本有效且可擴充為大製造量之過程製造包含具有高縱橫比（例如至少 3:1）及小較小尺寸（例如最小尺寸小於 10 微米或甚至小於 1 微米）之結構要素之微粒矽材料。此外，已發現可控制該過程以經由部分還原二氧化矽原料及移除剩餘二氧化矽核心而產生中空結構，諸如管或中空薄片。此外，已發現可使用本文所述方法製造具有由所量測 BET 值特性化之中至低比表面積（例如小於 50 m²/g 之 BET 值）的矽產物。該等矽材料可用於各種不同應用中，但其尤其適用作電化電池中之電極之活性成分，尤其用作可充電金屬離子電池之陽極（諸如鋰離子電池陽極）中之活性成分。低 BET 值使在該等電池中形成 SEI 層所引起之第一循環容量損失

保持最小，且結構矽要素之尺寸及形狀改良充電及放電期間之循環效能且有助於維持電極成分之間的電子連接性。具有中空核心之微粒亦可藉由提供內部空隙空間而進一步改良該等電池之效能，矽材料可在充電期間向該空隙空間中膨脹以降低電極複合物厚度之總膨脹。若微粒經適當進一步處理以封閉中空核心使得在使用期間不與電池電解質之有機溶劑接觸，則可進一步降低第一循環損失。

【0204】 儘管本發明已根據特定例示性具體實例進行描述，但應瞭解在不背離如以下申請專利範圍中所述本發明之範疇之情況下，本文所揭示之特徵之各種修改、改變及/或組合對熟習此項技術者而言為顯而易見的。

【符號說明】

【0205】

101：步驟

103：步驟

105：步驟

107：步驟

201：含有二氧化矽之結構化起始材料/起始二氧化矽

203：結構化含矽產物/最終含矽產物

205：中間產物

207：核心

301：彈簧樣細長起始材料/桿形式之細長起始材料

311：螺旋槽

401：複數個高縱橫比結構要素

501：高縱橫比二氧化矽要素

509：二氧化矽核心

10：用於陽極之集電器

12：用於陰極之集電器

14：含有活性矽微粒之複合陽極層

16：含有鋰之基於金屬氧化物之複合陰極層

20：多孔塑膠隔片或隔板