(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 201230466 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100140678 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 11 月 08 日
(51)Int. Cl.： *H01M4/38 (2006.01)* *H01M10/0525(2010.01)*
(30)優先權：2010/11/08 日本 2010-250220
2010/11/08 日本 2010-250221
2010/11/08 日本 2010-250222
(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
日本
古河電池股份有限公司 (日本) THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD. (JP)
日本
(72)發明人：西村健 NISHIMURA, TAKESHI (JP) ；谷俊夫 TANI, TOSHIO (JP) ；島田道宏 SHIMADA, MICHIHIRO (JP) ；久保田昌明 KUBOTA, MASAAKI (JP) ；阿部英俊 ABE, HIDETOSHI (JP) ；江黒高志 EGURO, TAKASHI (JP)
(74)代理人：莊志強
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：59 項 圖式數：102 共 191 頁

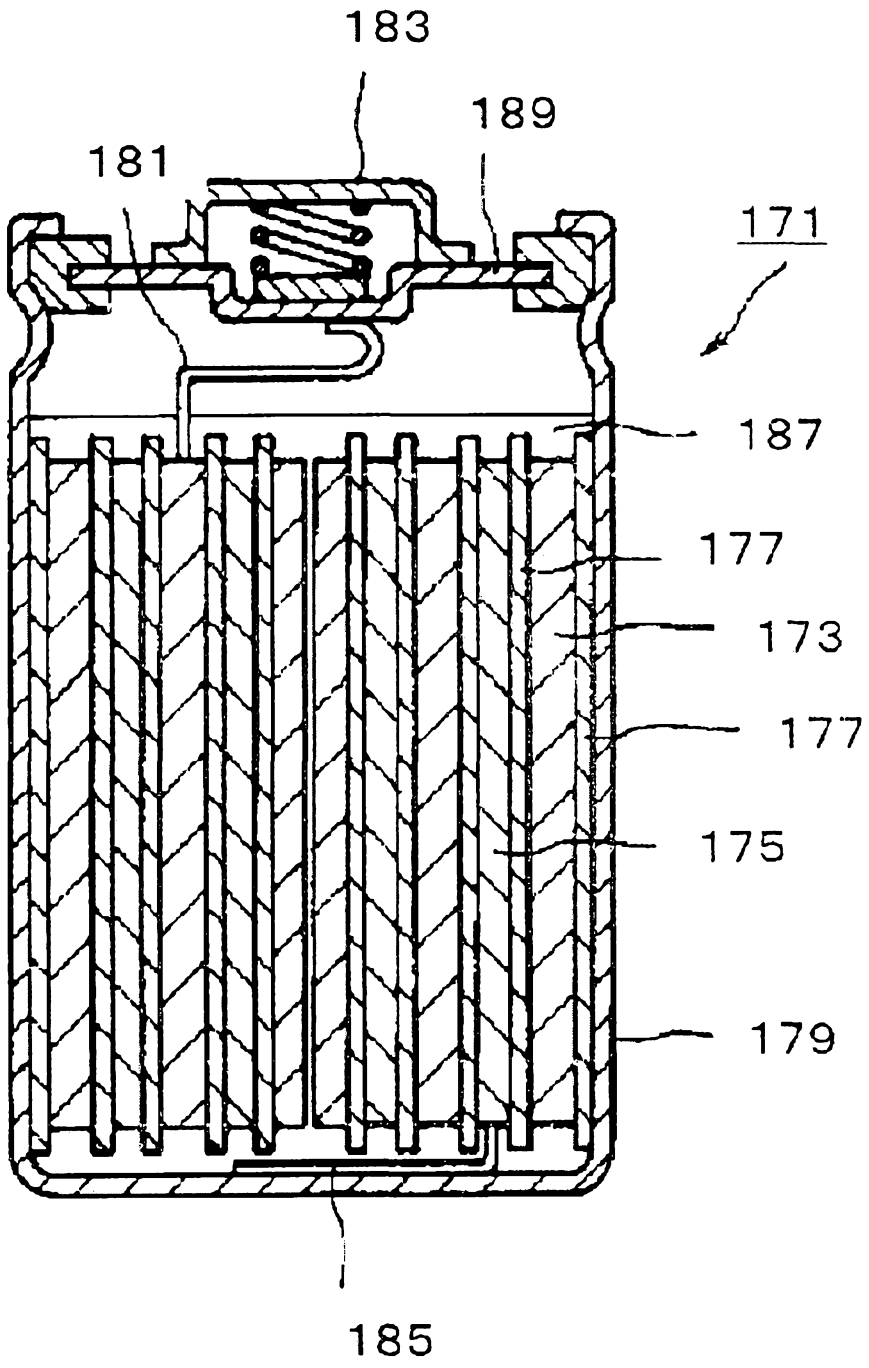
(54)名稱

使用於鋰離子二次電池用負極的奈米尺寸粒子及其製造方法

NANO-SIZE PARTICLE USED FOR NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明之課題係在於提供一種實現高容量及良好的循環特性的鋰離子二次電池用之負極材料。它的解決手段是一種奈米尺寸粒子，特徵在於：其至少具有 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 等之元素 A 的單體或固熔體之第 1 相；與 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Ir 等之元素 D 和前述元素 A 的化合物、或者前述元素 A 和 Cu、Ag、Au 等之元素 M 的化合物等之其他的相；前述第 1 相和前述其他的相係透過界面而接合在一起；前述第 1 相和前述其他的相係露出於外表面上；前述第 1 相在界面以外係具有約略球面狀的表面。又，一種鋰離子二次電池，其係由包括以前述奈米尺寸粒子為負極活性物質而成。



171：鋰離子二次電池
173：正極
175：負極
177：隔離材
179：電池罐
181：正極導線
183：正極端子
185：負極導線
187：非水系電解液
189：封口體

(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 201230466 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100140678 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 11 月 08 日
(51)Int. Cl.： *H01M4/38 (2006.01)* *H01M10/0525(2010.01)*
(30)優先權：2010/11/08 日本 2010-250220
2010/11/08 日本 2010-250221
2010/11/08 日本 2010-250222
(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
日本
古河電池股份有限公司 (日本) THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD. (JP)
日本
(72)發明人：西村健 NISHIMURA, TAKESHI (JP) ；谷俊夫 TANI, TOSHIO (JP) ；島田道宏 SHIMADA, MICHIHIRO (JP) ；久保田昌明 KUBOTA, MASAAKI (JP) ；阿部英俊 ABE, HIDETOSHI (JP) ；江黒高志 EGURO, TAKASHI (JP)
(74)代理人：莊志強
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：59 項 圖式數：102 共 191 頁

(54)名稱

使用於鋰離子二次電池用負極的奈米尺寸粒子及其製造方法

NANO-SIZE PARTICLE USED FOR NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明之課題係在於提供一種實現高容量及良好的循環特性的鋰離子二次電池用之負極材料。它的解決手段是一種奈米尺寸粒子，特徵在於：其至少具有 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 等之元素 A 的單體或固熔體之第 1 相；與 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Ir 等之元素 D 和前述元素 A 的化合物、或者前述元素 A 和 Cu、Ag、Au 等之元素 M 的化合物等之其他的相；前述第 1 相和前述其他的相係透過界面而接合在一起；前述第 1 相和前述其他的相係露出於外表面上；前述第 1 相在界面以外係具有約略球面狀的表面。又，一種鋰離子二次電池，其係由包括以前述奈米尺寸粒子為負極活性物質而成。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鋰離子二次電池用之負極等；特別是關於一種高容量且長使用壽命的鋰離子二次電池用之負極。

【先前技術】

向來，使用以石墨做為負極活性物質的鋰離子二次電池已經實用化了。又，一向是將負極活性物質、與碳黑等之導電助劑、及樹脂的結合劑一起混練而調製成漿料，塗布於銅箔上並使之乾燥而形成負極來進行。

另一方面，已開發出一種以高容量化為目標之理論容量大的金屬或合金來做為鋰化合物，特別是一種使用矽及其合金做為負極活性物質的鋰離子二次電池用負極。但是，吸留有鋰離子的矽，由於體積會膨脹而達到吸留前的矽之約 4 倍，所以使用矽系合金做為負極活性物質的負極，在充放電循環時會反復地膨脹和收縮。因此，就會發生負極活性物質之剝離，而且與習用的石墨電極比較之下，也會有使用壽命極短的問題。

從而，揭示一種將碳奈米纖維成長在矽系活性物質之表面上，藉由它的彈性作用來緩和因負極活性物質粒子的膨脹和收縮所引起的歪曲、提昇循環特性之非水電解液二次電池用負極(例如，參照專利文獻 1)。

又，揭示一種藉由利用機械法將 Si 或 Sn 等之可吸留 Li 的成分 A、與 Cu 或 Fe 等成分 B 予以混合而得到的由成分 A 和成分 B 之化合物的粉末構成之鋰二次電池用負極材料(參照專利文獻 2)。

[先行技術文獻]

《專利文獻》

《專利文獻 1》 特開 2006-244984 號公報

《專利文獻 2》 特開 2005-78999 號公報

【發明內容】

《發明概要》

《發明所欲解決之課題》

從而，就由塗布負極活性物質和導電助劑與結合劑的漿料並予以乾燥而形成負極之習用的負極而論，在以導電性低的樹脂之結合劑來結合負極活性物質和集電體時，其係有必要抑制樹脂的使用量到最小限度以使得內部的電阻不會變大，因而結合力是弱的。因此之故，當不能夠抑制矽本身的體積膨脹時，負極活性物質，在充放電時就會產生負極活性物質之微粉化、與負極活性物質之剝離、負極之龜裂、以及產生負極活性物質間導電性之減低等而導致容量降低。所以，會有循環特性不佳、二次電池的使用壽命短之問題點。

又，在專利文獻 1 中所記載的發明乃是一種對於抑制矽本身之體積膨脹不充分、以結合力不充分的樹脂來結合負極活性物質和集電體而成者，因而不能夠充分地防止循環特性之劣化。更且，由於具有碳奈米纖維的形成製程，因而生產性不佳。又，在專利文獻 2 中所記載的發明也是難以將奈米尺寸等級的各成分予以均質地分散，因而亦不能夠充分地防止循環特性之劣化。

尤其，被期待實用化來做為負極材料的矽，由於充放電時體積改變大，以致會有容易發生割裂、充放電循環特性不佳之問題點。

本發明係有鑑於前述之問題點而完成者，其目的在於製得一種實現高容量及良好循環特性的鋰離子二次電池用之負極材料。

《用以解決課題之手段》

本發明人們為達成上述目的而刻意檢討的結果，發現：透過界面將容易吸留鋰的第 1 相、與難以吸留鋰的其他相予以接合時，則在第 1 相吸留鋰而膨脹之際，由於其他相難以膨脹的緣故，因而就可以抑制與其他的相接合的第 1 相之膨脹、並且可以防止奈米尺寸粒子在充放電時之微細化。本發明即是基於此種認知見解所完成者。

亦即，本發明提供以下之奈米尺寸粒子、鋰離子二次電池用負極材料等。

(1) 一種奈米尺寸粒子，其特徵在於：包括種類相異的元素 A 和元素 D；前述元素 A 為從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 1 種元素；前述元素 D 為從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素；至少具有：前述元素 A 的單體或固熔體之第 1 相、及前述元素 A 和前述元素 D 的化合物之第 2 相；前述第 1 相和前述第 2 相為透過界面而接合在一起；前述第 1 相和前述第 2 相為露出於外表面上；前述第 1 相在界面以外係具有約略球面狀的表面。

(2) 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其中前述元素 A 為 Si；

前述元素 D 為從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、

Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、Hf、Ta、W 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素。

(3) 如(1)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其平均粒徑為 2~500nm。

(4) 如(1)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第 2 相為由 DA_x($1<x\leqq 3$)構成之化合物。

(5) 如(1)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步具有前述元素 A 和前述元素 D 的化合物之第 3 相；前述第 3 相為分散於前述第 1 相中。

(6) 如(1)或(5)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第 1 相主要是結晶質矽；前述第 2 相及/或前述第 3 相為結晶質矽化物。

(7) 如(1)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第 1 相為由經添加磷或硼的矽所構成。

(8) 如(1)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係在前述第 1 相中添加氧。

(9) 如(1)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其在前述元素 A 和前述元素 D 之合計量中所占的前述元素 D 之原子比率為 0.01~25%

(10)如(1)或(5)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：前述元素 D 為從能夠選取元素 D 的群組中所選出的 2 種以上之元素；在一個前述元素 D 和前述元素 A 的化合物之前述第 2 相及/或前述第 3 相中係含有其他的前述元素 D 之固熔體或化合物。

(11)如(1)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步含有從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、

Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素的元素 D′；

前述元素 D′係與構成前述第 2 相的前述元素 D 之種類相異的元素；更進一步具有：前述元素 A 和前述元素 D′的化合物之第 4 相；前述第 1 相和前述第 4 相為透過界面而接合在一起；前述第 4 相係露出於外表面上。

(12)如(1)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第 1 相主要是結晶質矽；前述奈米尺寸粒子的外表面係被非晶形層所覆蓋著。

(13)如(1)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第 2 相主要是結晶質矽化物；前述奈米尺寸粒子的外表面係被非晶形層所覆蓋著。

(14)如(12)或(13)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述非晶形層之厚度是 0.5~15nm。

(15)如(1)或(11)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第 2 相及/或前述第 4 相在界面以外係具有約略球面狀或多面體狀的表面。

(16)一種奈米尺寸粒子，特徵在於：其包括種類相異的元素 A 和元素 M；前述元素 A 為從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 1 種元素；前述元素 M 為從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出的至少 1 種元素；具有：前述元素 A 的單體或固熔體之第 6 相、與前述元素 A 和前述元素 M 的化合物或前述元素 M 的單體或固熔體之第 7 相；前述第 6 相和前述第 7 相係透過界面而接合在一起；前述第 6 相和前述第 7 相之兩者係均露出於外表面上；前述第 6 相和前述第 7 相在界面以外係具有約略球面狀的

表面。

(17)如(16)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其平均粒徑為2~500nm。

(18)如(16)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第7相為由MA_x($x \leqq 1$、$3<x$)構成的化合物。

(19)如(16)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第6相係主要是由結晶質矽所構成。

(20)如(16)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述元素M為Cu。

(21)如(16)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第6相為由經添加磷或硼的矽所構成。

(22)如(16)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第6相係含有氧；前述第6相中所含的前述氧之原子比率為AO_z($0<z<1$)。

(23)如(16)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其在前述元素A和前述元素M之合計量中所占的前述元素M之原子比率為0.01~60%。

(24)如(16)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步含有從由Cu、Ag及Au構成群組中選出之至少1種的元素M′，前述元素M′為與構成前述第7相的前述元素M之種類相異的元素，更進一步含有前述元素A和前述元素M′之化合物、或者前述元素M′的單體或固熔體的第8相，前述第6相和前述第8相係透過界面而接合在一起，前述第8相係露出於外表面，前述第8相在界面以外係具有球面狀的表面。

(25)如(16)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步含

有從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中選出之至少 1 種元素之元素 D；更進一步具有前述元素 A 和前述元素 D 的化合物之第 9 相，前述第 6 相和前述第 9 相係透過界面而接合在一起，前述第 9 相係露出於外表面上。

(26)如(25)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述元素 D 係從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh 及 Ba 構成群組中選出的 1 種元素。

(27)如(25)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步具有前述元素 A 和前述元素 D 的化合物之第 10 相，前述第 10 相的一部分或全部皆被前述第 6 相所覆蓋。

(28)如(25)或(27)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第 9 相及/或前述第 10 相為由 $DA_y(1<y\leqq 3)$構成之化合物。

(29)如(25)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述元素 A 和前述元素 D 之合計量中所占的前述元素 D 之原子比率為 0.01~25%。

(30)如(25)或(27)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述元素 D 係從能夠選擇元素 D 的群組中選出之 2 種以上的元素，在一個前述元素 D 和前述元素 A 的化合物之前述第 9 相及/或前述第 10 相中係含有其他的前述元素 D 之固熔體或化合物。

(31)如(25)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步含有從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、

Hf、Ta、W、Re、Os及Ir構成群組中選出之至少1種元素之元素D′，前述元素D′為與構成前述第9相的前述元素D之種類相異的元素，更進一步具有前述元素A和前述元素D′的化合物之第11相，前述第6相和前述第11相係透過界面而接合在一起，前述第11相係露出於外表面上。

(32)如(31)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步具有前述元素A和前述元素D′之化合物的第12相，前述第12相的一部分或全部皆被前述第6相所覆蓋。

(33)如(25)或(31)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第9相及/或前述第11相在界面以外係具有球面狀或多面體狀的表面。

(34)一種奈米尺寸粒子，特徵在於：其係包括：從由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn構成群組中選出之2種的元素之元素A-1和元素A-2、與

從由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce及Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os及Ir構成群組中選出之至少1種元素的元素D；

具有前述元素A-1的單體或固熔體之第13相、與

前述元素A-2的單體或固熔體之第14相、與

前述元素A-1和前述元素D的化合物之第15相；

前述第13相和前述第14相係透過界面而接合在一起，

前述第13相和前述第15相係透過界面而接合在一起，

前述第13相和前述第14相在界面以外係均具有約略球面狀的表面，

前述第13相和前述第14相和前述第15相係均露出於外

表面上。

(35)如(34)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述元素A-1和元素A-2係從由Si、Sn、Al構成群組中選出的2種元素，前述元素D係從由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh及Ba構成群組中選出的1種元素。

(36)如(34)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步具有前述元素A和前述元素D的化合物之第16相，前述第16相的一部分或全係皆被前述第13相所覆蓋。

(37)如(34)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步具有前述元素A和前述元素D的化合物之第17相，前述第17相係透過界面而與前述第14相接合在一起並露出於外表面。

(38)如(34)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其平均粒徑為2~500nm。

(39)如(34)、(36)、(37)中任一項所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其在前述第15相、前述第16相、前述第17相中之任一個以上係皆由$D(A-1)_y$ ($1<y\leqq 3$)構成的化合物。

(40)如(34)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其在前述元素A-1和前述元素A-2和前述元素D之合計量中所占的前述元素D之原子比率為0.01~25%。

(41)如(34)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第13相係經添加磷或硼的矽。

(42)如(34)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第13相係含有氧，在前述第13相中所含的氧之原子比率為AO_z($0<z<1$)。

(43)如(34)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出之 1 種元素的元素 A-3，前述元素 A-3 係與前述元素 A-1 和前述元素 A-2 之種類相異的元素，具有前述元素 A-3 的單體或固熔體之第 18 相，前述第 13 相和前述第 18 相係透過界面而接合在一起，前述第 18 相在界面以外係具有約略球面狀的表面，前述第 18 相係露出於外表面上。

(44)如(34)或(36)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述元素 D 係從能夠選擇元素 D 之群組中選出的 2 種以上之元素，在一個前述元素 D 和前述元素 A 的化合物之前述第 15 相及/或前述第 16 相中係含有其他的前述元素 D 之固熔體或化合物。

(45)如(34)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其係更進一步包括從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素之元素 D′，前述元素 D′係與構成前述第 15 相的前述元素 D 之種類相異的元素，更進一步具有前述元素 A-1 和前述元素 D′的化合物之第 19 相，前述第 13 相和前述第 19 相係透過界面而接合在一起，前述第 19 相係露出於外表面上。

(46)如(34)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中係更進一步具有前述元素 A 和前述元素 D′的化合物之第 20 相，前述第 20 相的一部分或全部係被前述第 13 相所覆蓋。

(47)如(34)或(45)所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其中前述第 15 相及/或前述第 19 相在界面以外係具有球面狀或多面

體狀的表面。

(48)如(1)、(16)、(34)中任一項所記載之奈米尺寸粒子，特徵在於：其在以 63.7MPa 壓縮粉體粒子的條件下，粉體導電率為 4×10^{-8}[S/cm]以上。

(49) 一種鋰離子二次電池用負極材料，其係包括以如申請專利範圍第(1)、(16)、(34)中任一項所記載之奈米尺寸粒子為負極活性物質。

(50)如(49)所記載之鋰離子二次電池用負極材料，特徵在於：其係更進一步具有導電助劑，前述導電助劑係從由 C、Cu、Ni 及 Ag 構成群組中選出的至少 1 種的粉末。

(51)如(50)所記載之鋰離子二次電池用負極材料，特徵在於：其中前述導電助劑係含有碳奈米角。

(52)一種鋰離子二次電池用負極，特徵在於：其係使用如(49)所記載之鋰離子二次電池用負極材料。

(53)一種鋰離子二次電池，特徵在於其具有：可吸留及釋放鋰離子的正極、與如申請專利範圍第 52 項所記載之負極、及配置在前述正極和前述負極之間的隔離材，並在具有鋰離子傳導性的電解質中，設置有前述正極、前述負極及前述隔離材。

(54)一種奈米尺寸粒子之製造方法，特徵在於：其係將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 1 種元素、與從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，經由奈米尺寸的液滴而得到奈米尺寸粒子。

(55)一種奈米尺寸粒子之製造方法，特徵在於：其係具備：將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 1 種元素、與從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，並經由奈米尺寸之液滴而得到奈米尺寸粒子之工程；及將前述奈米尺寸粒子予以氧化之工程。

(56) 一種奈米尺寸粒子之製造方法，特徵在於：其係具備：將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 1 種元素、與從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出的至少 1 種元素、與從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，並經由奈米尺寸之液滴而得到奈米尺寸粒子之工程。

(57) 一種奈米尺寸粒子之製造方法，特徵在於：其係將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 2 種元素、與從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，並經由奈米尺寸之液滴而得到奈米尺寸粒子。

(58)一種奈米尺寸粒子之製造方法，特徵在於：其係將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 2 種元素、與從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，並經由奈米尺寸之液滴而得到奈米尺寸粒子。

(59)一種奈米尺寸粒子之製造方法，特徵在於：其係將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 2 種元素、與從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出的至少 1 種元素、與從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，並經由奈米尺寸之液滴而得到奈米尺寸粒子。

《發明效果》

依照本發明，可以得到達成高容量及良好循環特性的鋰離子二次電池用之負極材料。

【實施方式】

《用以實施發明之形態》

以下，基於圖面來詳細地說明本發明之實施形態。

(1、第 1 實施形態有關之奈米尺寸粒子)

(1-1 、奈米尺寸粒子之構成)

說明第 1 實施形態有關之奈米尺寸粒子 1。

圖 1 為顯示奈米尺寸粒子 1 之概略斷面圖。奈米尺寸粒子 1 係具有第 1 相 3 和第 2 相 5；第 1 相 3 在界面以外的表面為約略球面狀；第 2 相 5 係透過界面而與第 1 相 3 接合。第 1 相 3 和第 2 相 5 間之界面係呈現平面或曲面。又，界面也可以是階梯狀。

第 1 相 3 為元素 A 之單體；元素 A 為從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中所選出的至少 1 種之元素。元素 A 為容易吸留鋰的元素。另外，第 1 相 3 也可以是以元素 A 為主成分之固熔體。第 1 相 3 可以是結晶質，也可以是

非晶質。元素A和形成固熔體的元素，可以是從能夠選取元素A的前述群組中所選出之元素，也可以是在前述群組中未列舉的元素。第1相3能夠吸留及離脫鋰。第1相3一旦吸留鋰而合金化之後，當鋰脫離而形成脫合金化時就會成為非晶質。

所謂的在界面以外之表面為約略球面狀，乃指不受限於球形與楕圓體形、表面為由大致平滑的曲面所構成的意思，也可以是有一部分是平坦的面。但，它是一種與像藉由破碎法形成之固體這樣地在表面上具有角的形狀不相同的形狀。

第2相5為元素A和元素D之化合物且為結晶質。元素D為從由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce及Pm除外)、Hf、Ta、W及Ir構成群組中所選出的至少1種之元素。元素D為難以吸留鋰的元素，與元素A能夠形成$DA_x(1<x\leqq3)$之化合物。對於大部分的元素A而言，例如，雖然是像$FeSi_2$、$CoSi_2$這樣地x=2，然而有時候會成為像$Rh_3Si_4(RhSi_{1.33})$這樣地x=1.33的情形，有時候會成為像$Ru_2Si_3(RuSi_{1.5})$這樣地x=1.5的情形，有時候會成為像$Sr_3Si_5(SrSi_{1.67})$這樣地x=1.67的情形，有時候會成為像$Mn_4Si_7(MnSi_{1.75})$、$Tc_4Si_7(TcSi_{1.75})$這樣地x=1.75的情形，另外有時候會成為像$IrSi_3$這樣地x=3的情形。第2相5係幾乎不吸留鋰。另外，也可以使用其它的Tc、Re、Os來做為元素D。

在製作水系漿料並塗布奈米尺寸粒子的情況下，鑭系元素由於容易因水系漿料而形成氫氧化物、進而導致各相間之剝離，所以不理想。又，含有鑭系元素的奈米尺寸粒子，即使在形成時之電漿中亦會有容易被氫化之問題點。另外，在形成奈米尺寸粒子時的電漿中，只要能防止水分混入、製作有機溶劑

系漿料的話，則即使是含有鑭系元素的奈米尺寸粒子，亦能夠無問題地使用。

又，如圖 1(b)所示之奈米尺寸粒子 7 這樣地，元素 A 和元素 D 的化合物之第 3 相 9 也可以是分散於第 1 相 3 中。第 3 相 9 係被第 1 相 3 所覆蓋著。第 3 相 9 係和第 2 相 5 同樣地幾乎不吸留鋰。又，也可以是像圖 1(c)這樣地，有一部分的第 3 相 9 露出表面。亦即，不一定第 3 相 9 的全部周圍皆需要被第 1 相 3 所覆蓋，也可以是僅有第 3 相 9 的一部分周圍被第 1 相 3 所覆蓋。

另外，在圖 1(b)內，雖然於第 1 相 3 中分散有複數個第 3 相 9，然而也可以內包著單一個第 3 相 9。

又，第 2 相 5 的界面以外之表面的形狀係如圖 1(a)所示這樣地，它可以是像第 2 相 5 這樣的表面大致平滑之球面，也可以是如圖 2(a)所示之第 2 相 5′這樣的多面體形狀。第 2 相 5′因受到元素 A 和元素 D 的化合物之結晶安定性等的影響而成為多面體形狀。

又，也可以是像圖 2(b)所示之奈米尺寸粒子 12 這樣地具有複數個第 2 相 5。舉例而言，例如，在元素 D 的比例變少、而氣體狀態或液體狀態中的元素 D 彼此衝突之頻率變少的情況；在受到第 1 相 3 及第 2 相 5 的熔點之關係、濡溼性、以及冷卻速度之影響等，以致第 2 相 5 分散於第 1 相 3 表面而接合的情況。

在第 1 相 3 上具有複數個第 2 相 5 的情況下，第 1 相 3 和第 2 相 5 間的界面之面積會變大，而可以更進一步地抑制第 1 相 3 的膨脹收縮。又，在第 1 相 3 為 Si、Ge 的情況下，由於第 2 相 5 比第 1 相 3 的導電率還高，所以可促進電子移動，而

奈米尺寸粒子 12 的第 1 相 3 上，在個別的奈米尺寸粒子 12 就會具有複數個集電位址(spot)。因此，奈米尺寸粒子 12 就會成為具有高粉體導電率之負極材料、能夠減少導電助劑、並可形成高容量的負極。更且，可得到高速率特性優異的負極。

在含有以從能夠選取元素 D 的群組中所選出的 2 種以上之元素做為元素 D 的情況下，有時在某一種元素 D 和元素 A 之化合物的第 2 相 5 及/或第 3 相 9 中會含有另外的其他元素 D 之固熔體或化合物。即，在奈米尺寸粒子中，有時會含有從能夠選取元素 D 的群組中所選出的 2 種以上之元素的情況，有時會像後述的元素 D′這樣地不形成第 4 相 15 的情況。例如，會有元素 A 為 Si、而某一元素 D 為 Ni、其他的元素 D 為 Fe 的情況；有時 Fe 會以固熔體而存在於 $NiSi_2$ 中。又，在以 EDS 觀察時，發現有 Ni 的分布和 Fe 的分布差不多相同的情況，也有不相同的情況；也有另外的其他元素 D 為均一地包含於第 2 相 5 及/或第 3 相 9 中，也有部分包含的情況。

又，奈米尺寸粒子，除了含有元素 D 之外，亦可以含有元素 D′。元素 D′為從能夠選取元素 D 的群組中所選出的元素；而元素 A 和元素 D 與元素 D′係種類相異的元素。如圖 3(a)所示之奈米尺寸粒子 13 係含有元素 D 和元素 D′，除了元素 A 和元素 D 之化合物的第 2 相 5 之外還有第 4 相 15。第 4 相 15 為元素 A 和元素 D′之化合物。奈米尺寸粒子 13 也可以含有由元素 D 和元素 D′的固熔體(未圖示)。舉例來說，例如，第 2 相 5 為 Si 和 Fe 之化合物，第 4 相 15 為 Si 和 Co 之化合物，而元素 D 和元素 D′構成的固熔體為 Fe 和 Co 之固熔體的情況。

又，也可以像圖 3(b)所示這樣地，元素 A 和元素 D 的化合物之第 3 相 9、與元素 A 和元素 D′的化合物之第 5 相 19 為

分散於第 1 相 3 中。另外，雖然在圖 3(a)及(b)已例示從元素 D 選取 2 種類的元素之情況，然而也可以選取 3 種類以上的元素。

此等奈米尺寸粒子的平均粒徑，較佳者為 2~500nm，更佳者為 50~300nm。根據霍爾-佩奇(Hall-Petch)定律，粒徑尺寸愈小降伏應力就愈高，因而奈米尺寸粒子的平均粒徑若為 2~500nm 時，粒徑尺寸足夠小降伏應力就足夠大，所以就不易因充放電而微粉化。另外，當平均粒徑小於 2nm 時，奈米尺寸粒子合成後之處理就會變得困難，而當平均粒徑大於 500nm 時，粒徑尺寸就會變大、降伏應力就會不夠充足。

相對於元素 A 和元素 D 的合計量而言，元素 D 的原子比率之較佳為 0.01~25%。當此原子比率為 0.01~25%時，在將奈米尺寸粒子 1 使用於鋰離子二次電池的負極材料之際，就可以循環特性和高容量兩者兼得。另一方面，當下降至 0.01%時，就不能抑制奈米尺寸粒子 1 在吸留鋰時的體積膨脹；而當超過 25%時，與元素 D 化合的元素 A 之量就會變多、能夠吸留鋰的元素 A 之尺寸就會變小、尤其高容量的優點也會不見了。另外，在奈米尺寸粒子含有元素 D′的情況，相對於元素 A 和元素 D 和元素 D′的合計量而言，元素 D 和元素 D′合計的原子比率較佳為 0.01~25%。

尤其，第 1 相較佳為以結晶質矽為主，而第 2 相較佳為結晶質矽化物。又，第 1 相較宜是由經添加磷或硼的矽所構成。藉由添加磷或硼，可以提高矽的導電性。另外，可以使用銦或鎵來代替磷，也可以使用砷來代替硼。藉由提高第 1 相的矽之導電性，使用這樣的奈米尺寸粒子之負極就能使得內部電阻變小，並能夠流動大電流、而具有良好的高速率特性。

更且，藉由在第 1 相 Si 中添加氧，可以抑制與 Li 結合的

Si 位址，藉由隨著吸留 Li 而抑制體積膨脹，可以得到良好的使用壽命特性。另外，氧的添加量 y 較宜是在 $SiO_y[0 \leqq y<0.9]$之範圍。在 y 為 0.9 以上的條件下，會導致能夠吸留 Li 的 Si 位址減少、容量低下。

另外,由於微粒子通常是凝集存在的緣故,所以奈米尺寸粒子的平均粒徑,在本文中是指一次粒子的平均粒徑。粒子的量測是併用電子顯微鏡(SEM)的影像資訊和動態光散射光度計(DLS)的體積基準中位徑。平均粒徑係先藉由利用 SEM 影像確認粒子形狀，以影像分析軟體(例如，旭化成工程製「A 像君」(登録商標))求取粒徑；也可以將粒子分散於溶劑中再藉由利用 DLS(例如，大塚電子製 DLS-8000)來進行測定。當微粒子充分地分散而不凝集時，以 SEM 和 DLS 皆幾乎得到相同的測定結果。又，奈米尺寸粒子的形狀，在像乙炔黑這樣的高度地發展之結構形狀的情況下，在本文中也是以一次粒徑來定義平均粒徑，可以利用 SEM 照片的影像分析求出平均粒徑。更且，平均粒徑也可以利用 BET 法等測定比表面積，並假定為球形粒子而求得。此種方法需要藉由利用 SEM 觀察或 TEM 觀察，預先確認奈米尺寸粒子不是多孔質而是中實的粒子，之後方能適用。

另外，在第 1 相是以結晶質矽為主的情況等之時，也可以在奈米尺寸粒子 1 之最表面鍵結氧。因為在空氣中取出奈米尺寸粒子 1 時，空氣中的氧會與奈米尺寸粒子 1 表面上的元素起反應所致。亦即，奈米尺寸粒子 1 的最表面上也可以具有厚度 0.5~15nm 的非晶形層，尤其在第 1 相是以結晶質矽為主的情況等之時，也可以具有氧化膜層。由於被非晶形層所覆蓋，除了在空氣中安定之外，尚且可以利用水系來做為漿料的溶劑，因

而工業上的利用價值大。

(1-2. 奈米尺寸粒子之效果)

雖然在第 1 相 3 吸留鋰時體積膨脹，然而由於第 2 相 5 難以吸留鋰，所以與第 2 相 5 接合的第 1 相 3 之膨脹就被抑制了。亦即，即使想要讓第 1 相 3 吸留鋰而使得體積膨脹，由於第 2 相 5 是難以膨脹的緣故，因而第 1 相 3 和第 2 相 5 間之界面就難以是平滑的，而第 2 相 5 就會發揮如楔或梢這樣的效果，得以緩和體積歪曲，進而抑制奈米尺寸粒子全體的膨脹。因此之故，與不具有第 2 相 5 的粒子相比之下，則具有第 2 相 5 的奈米尺寸粒子 1 在吸留鋰之際會變得比較難膨脹，而於釋放鋰時發揮復元力而變得較容易回復到原來的形狀。所以，依照本發明，即使讓奈米尺寸粒子 1 吸留鋰，因體積膨脹而產生的歪曲也會變緩和，且於反復充放電時的放電容量之減低也會被抑制。

又，如前述這樣地，由於奈米尺寸粒子 1 是難以膨脹的緣故，即使將奈米尺寸粒子 1 釋出到大氣中，也是難以和大氣中的氧起反應的。當不具有第 2 相 5 的奈米粒子不被施予表面保護而置放於大氣中時，由於自表面起與氧起反應以致氧化從表面向粒子內部進行，所以奈米粒子全體皆氧化。然而，在將本發明的奈米尺寸粒子 1 置放於大氣中的情況下，雖然粒子的最表面會與氧起反應，但是由於全體奈米尺寸粒子皆是難以膨脹的緣故，所以氧就難以入侵到內部，致使氧化就變得難以達到奈米尺寸粒子 1 的中心部。從而，雖然一般的金屬奈米粒子之比表面積大、且氧化而容易發熱或產生體積膨脹，然而本發明的奈米尺寸粒子 1 不需要以有機物或金屬氧化物來進行特別的表面被覆(coat)，且可以在大氣中照樣地處理粉體，因而工業上

的利用價值大。

又，依照本發明，第 2 相 5 因含有元素 D 而使得導電性高，尤其在第 1 相 3 為 Si 或 Ge 的情況下，奈米尺寸粒子 1 全體的導電率乃飛躍地上昇。因此，奈米尺寸粒子 1 就會成為各個奈米尺寸粒子 1 上具有奈米等級之集電位址；即使導電助劑少亦會成為具有導電性的負極材料，因而能夠形成高容量的電極。

又，在第 1 相 3 中含有第 3 相 9 的奈米尺寸粒子 7、及含有第 3 相 9 和第 5 相 19 的奈米尺寸粒子 17，第 1 相 3 的大部分成為與不吸留鋰的相接合，因而可以更有效地抑制第 1 相 3 之膨脹。因此結果，奈米尺寸粒子 7、8 及 17 就能夠發揮以少量的元素 D 抑制體積膨脹的效果、並能夠增加可吸留鋰的元素 A、提昇高容量以及循環特性。

具備第 2 相 5 和第 4 相 15 兩者的奈米尺寸粒子 13 和 17，除了具有與奈米尺寸粒子 1 同樣的效果之外，尚能增加奈米等級的集電位址進而有效地提昇集電性能。當添加 2 種以上的 D 元素時，由於會生成 2 種以上的化合物，此等化合物容易相互分離、容易增加集電位址，因而這是更理想的。

(1-3. 奈米尺寸粒子之製造方法)

說明此等奈米尺寸粒子之製造方法。此等奈米尺寸粒子係藉由氣相合成法而合成的。尤其，藉由將原料粉末予以電漿化、加熱到相當於 1 萬 K 為止、然後進行冷卻，就可以製造出此等之奈米尺寸粒子。關於形成電漿的方法有(1)利用高頻電磁場引發加熱氣體之方法、(2)利用電極間之電弧放電之方法、(3)藉由微波加熱氣體之方法等，可以使用其中任何的方法。

基於圖 4 來說明有關可以在奈米尺寸粒子的製造上使用的製造裝置之一的具體例：(1)利用高頻電磁場引發加熱氣體之

方法。在圖 4 中所示的奈米尺寸粒子製造裝置 21 之中，於反應室 35 的上部外壁上有捲繞著形成電漿用的高頻線圈 37。對於高頻線圈 37 施加來自高頻電源 39 的數 MHz 的交流電壓。理想的周波數為 4MHz。另外，有捲繞著高頻線圈 37 的上部外壁為以石英玻璃等所構成的圓筒形雙層管，在其空隙間流通冷卻水以防止石英玻璃因電漿而熔融。

又，在反應室 35 的上部係設有：原料粉末供給口 25、以及屏蔽氣體(sheath gas)供給口 29。從原料粉末供給器所供給的原料粉末 27 係與載體氣體 33(氬、氦等之稀有氣體)一起通過原料粉末供給口 25 而被供給至電漿 41 中。又，屏蔽氣體 31 係通過屏蔽氣體供給口 29 而供給至反應室 35。屏蔽氣體 31 為氬氣體和氧氣體之混合氣體等。另外，原料粉末供給口 25 不一定需要像圖 4 這樣地設置在電漿 41 之上部，也可以在電漿 41 的橫方向上設置噴嘴。又，也可以藉由利用冷卻水而將原料粉末供給口 25 予以水冷。另外，供給至電漿的奈米尺寸粒子原料之性狀未僅限於粉末而已，也可以供給原料粉末的漿料或氣體狀的原料。

反應室 35 係擔任保持電漿反應部的壓力、及抑制所製造的微粉末之分散的角色。反應室 35 也進行水冷，藉以防止因電漿而遭受損傷。又，在反應室 35 的側部為與吸引管相接合，並設置有用以補集在該吸引管的中段所合成之微粉末用的過濾器 43。連結反應室 35 與過濾器 43 的吸引管也是藉由利用冷卻水予以水冷。反應室 35 內的壓力係藉由利用被設置在過濾器 43 的下游側的真空泵(VP)之吸力來進行調整。

奈米尺寸粒子 1 的製造方法，由於是一種從電漿經由氣體、液體成為固體而析出奈米尺寸粒子 1 之由下而上(bottom-up)

的手法，所以在液滴的階段階就成為球狀，因而奈米尺寸粒子 1 就成為球狀。另一方面，藉由破碎法或機械法等之將大粒子予以小型化的由上而下(top-down)之手法，則粒子的形狀就會不平整而成為有稜有角的，所以它與奈米尺寸粒子 1 的球狀之形狀是大大地不同。

另外，當在原料粉末中使用元素 A 的粉末和元素 D 的粉末之混合粉末時，可以得到奈米尺寸粒子 1、7、8、11、12。又，於原料粉末中使用元素 A 和元素 D 和元素 D′之個別的粉末之混合粉末時，可以得到奈米尺寸粒子 13、17。更且，在第 1 相 3 導入氧時，例如，藉由像 Si 和 SiO_2 這樣地，將元素 A 及其氧化物 AO_2 等作成粉末而導入，就可以簡便地控制組成比率。

(2. 與第 2 實施形態有關之奈米尺寸粒子)

(2-1. 奈米尺寸粒子 51 之構成)

說明與第 2 實施形態相關之奈米尺寸粒子 51。

圖 5 為顯示奈米尺寸粒子 51 之概略斷面圖。奈米尺寸粒子 51 係具有第 6 相 53 和第 7 相 55，第 6 相 53 和第 7 相 55 之兩者皆露出於奈米尺寸粒子 51 之外表面上，第 6 相 53 和第 7 相 55 間之界面為呈現平面或曲面，第 6 相 53 和第 7 相 55 係透過界面而接合在一起，在界面以外則具有約略球面狀的表面。

第 6 相 53 為由元素 A 的單體或固熔體所構成，元素 A 係從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中所選出的至少 1 種之元素。元素 A 為容易吸留鋰的元素。元素 A 和形成固熔體的元素，可以是從能夠選取元素 A 的前述群組中所選出的元素，也可以是前述群組中未列舉的元素。第 6 相 53

為可吸留及脫離鋰。

所謂第 6 相 53 和第 7 相 55 的界面以外為約略球面狀係指：在與第 6 相 53 和第 7 相 55 相接的界面以外之第 6 相 53 和第 7 相 55 為球或橢圓體的意思。換言之，在第 6 相 53 和第 7 相 55 相接之處以外的第 6 相 53 和第 7 相 55 之表面為由大致呈平滑的曲面所構成的意思。第 6 相 53 和第 7 相 55 的形狀為與在如藉由利用破碎法所形成的固體這樣表面上具有角的形狀不同的形狀之意。又，第 6 相 53 和第 7 相 55 之接合部的界面形狀為圓形或橢圓形。

第 7 相 55 為元素 A 和元素 M 之化合物、或者是元素 M 的單體或固熔體，且為結晶質。元素 M 為從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中所選出的至少 1 種之元素。元素 M 為難以吸留鋰的元素，第 7 相 55 為幾乎不吸留鋰。

若元素 A 和元素 M 是能形成化合物的組合，則第 7 相 55 為由元素 A 和元素 M 的化合物之 $MA_x(x \leqq 1、3<x)$所形成者。另一方面，若元素 A 和元素 M 為不形成化合物的組合，則第 7 相 55 就為元素 M 的單體或固熔體。

例如，在元素 A 為 Si 而元素 M 為 Cu 的情況下，第 7 相 55 為由元素 M 和元素 A 的化合物之銅矽化物所形成。

例如，在元素 A 為 Si 而元素 M 為 Ag 或 Au 的情況下，第 7 相 55 係由元素 M 的單體、或以元素 M 為主成分的固熔體所形成。

尤其，較佳者為第 6 相 53 是結晶質矽。又，第 6 相較宜是經添加磷或硼的矽。藉由添加磷或硼，可以提高矽的導電性。可以使用銦或鎵來代替磷，可以使用砷來代替硼。藉由提高第 6 相的矽之導電性，使用像這種的奈米尺寸粒子之負極的

內部電阻就會變小、並能夠流通大電流、具有良好的高速率特性。又，藉由使第 6 相 53 含有氧，能夠抑制與鋰起反應的場所。雖然含有氧時容量會減少，然而卻能夠抑制隨著吸留鋰而引起的體積膨脹。氧的添加量 z 較宜是在 $AO_z(0<z<1)$的範圍。當 z 成為 1 以上時，A 之吸留 Li 的場所受到抑制以致容量減低。

奈米尺寸粒子 51 的平均粒徑，較佳者為 2~500nm，更佳者為 50~200nm。依照霍爾-佩奇定律，當粒子尺寸愈小則降伏應力就愈高，所以當奈米尺寸粒子 51 的平均粒徑為 2~500nm 時，粒子尺寸就足夠小而降伏應力就足夠大，因而就難以因充放電而導致微粉化。另外，當平均粒徑為比 2nm 還小時，奈米尺寸粒子合成後之處理就會變困難，而當平均粒徑比 500nm 還大時，則粒子尺寸會變大、降伏應力就會不足夠。

前述元素 A 和前述元素 M 的合計量中所占的前述元素 M 之原子比率，較宜是 0.01~60%。當此原子比率為 0.01~60%時，在將奈米尺寸粒子 51 使用於鋰離子二次電池的負極材料之際，就能達成循環特性和高容量兩者兼得。另一方面，當下降至 0.01%時，則就不能充分地抑制奈米尺寸粒子 51 在吸留鋰時之體積膨脹；而當超過 60%時，則就會失去特別是高容量的優點。

另外，由於微粒子通常是凝集而存在的緣故，因而奈米尺寸粒子的平均粒徑，在本文中係指一次粒子的平均粒徑。粒子的量測係併用電子顯微鏡(SEM)的影像資訊和動態光散射光度計(DLS)的體積基準中位徑。平均粒徑係先藉由利用 SEM 影像確認粒子形狀，再以影像分析(例如，旭化成工程製「A 像君」(登錄商標))求出粒徑；也可以將粒子分散於溶劑中而藉由利用 DLS(例如，大塚電子製 DLS-8000)來進行測定。若微粒子充分

地分散而不凝集時，以 SEM 和 DLS 皆可得到幾乎相同的測定結果。又，奈米尺寸粒子的形狀，在像乙炔黑這樣的高度地發展之結構形狀的情況下，在本文中也是以一次粒徑來定義平均粒徑，可以利用 SEM 照片的影像分析求出平均粒徑。更且，平均粒徑也可以利用 BET 法等測定比表面積，並假定為球形粒子而求得。此種方法需要藉由利用 SEM 觀察或 TEM 觀察，預先確認奈米尺寸粒子不是多孔質而是中實的粒子，之後方能適用。

另外，關於第 2 實施形態的奈米尺寸粒子 51 也可以像圖 5(b)所示之奈米尺寸粒子 57 這樣地，具有第 8 相 59。奈米尺寸粒子 57 係更進一步地含有 Cu、Ag 及 Au 構成群組中所選出的元素 M′；元素 M′係與元素 M 的種類不相同。第 8 相 59 為元素 A 和元素 M′的化合物、或者是元素 M′的單體或固熔體。舉例來說，例如，元素 A 為 Si，元素 M 為 Cu，元素 M′為 Ag，第 6 相 53 為矽的單體或固熔體，第 7 相 55 為銅矽化物，第 8 相 59 為銀的單體或固熔體之奈米尺寸粒子 57。

第 6 相 53 和第 7 相 55 和第 8 相 59 全部皆露出於外表面上，第 6 相 53 和第 7 相 55 和第 8 相 59 在界面以外為約略球面狀。例如，奈米尺寸粒子 57 為具有：在大的球狀第 6 相 53 之表面、與小的球狀第 7 相 55 和第 8 相 59 相接合的像水分子這樣的形狀。又，較佳者為：在元素 A 和元素 M 和元素 M′的合計量中所占的元素 M 和元素 M′合計之原子比率是 0.01~60%。

另外，在第 6 相為以結晶質矽為主的情況等之時，可以在奈米尺寸粒子 51 的最表面上鍵結氧。因為：當將取出奈米尺寸粒子 51 在空氣中時，空氣中的氧會與奈米尺寸粒子 51 的表

面之元素起反應所致。亦即，奈米尺寸粒子 51 的最表面也可以具有厚度 0.5~15nm 之非晶形的氧化膜。更且，氧為在 $AO_z(0<z<1)$之範圍，除了藉由導入第 6 相 53 中而得以在空氣中安定之外，尚且也可以利用水系來做為漿料的溶劑，因而工業上的利用價值大。

(2-2. 第 2 實施形態之效果)

依照第 2 實施形態時，雖然第 6 相 53 吸留鋰時體積膨脹，然而由於第 7 相 55 不吸留鋰的緣故，因而就可抑制在與第 7 相 55 相接的處的第 6 相 53 之膨脹。亦即，即使第 6 相 53 因吸留鋰而期望體積膨脹，也由於第 7 相 55 難以膨脹致使第 6 相 53 和第 7 相 55 的界面難以平滑，於是第 7 相 55 乃發揮像楔或梢這樣的效果，得以緩和體積歪曲進而抑制奈米尺寸粒子全體之膨脹。因此之故，與不具有第 7 相 55 的粒子相比之下，則具有第 7 相 55 的奈米尺寸粒子 51 在吸留鋰之際會變得比較難以膨脹，而在釋放鋰時發揮復元力而會變得較容易回復到原來的形狀。因此，依照第 2 實施形態的話，奈米尺寸粒子 51 即使吸留鋰也能夠抑制體積膨脹，並能抑制在反復充放電時放電容量之減低。

又，依照第 2 實施形態，由於第 7 相 55 含有元素 M，所以第 7 相 55 的導電性比第 6 相 53 還高。因此，奈米尺寸粒子 51 為在個別的奈米尺寸粒子 51 上具有奈米等級的集電位址，因而奈米尺寸粒子 51 乃成為導電性良好的負極材料，於是得到集電性能良好的負極。

具備第 7 相 55 和第 8 相 59 兩者之奈米尺寸粒子 57，除了具有與奈米尺寸粒子 51 同樣的效果之外，尚且亦增加奈米等級的集電位址並有效地提昇集電性能。

(3. 第 3 實施形態)

(3-1. 奈米尺寸粒子 61 之構成)

針對第 3 實施形態相關的奈米尺寸粒子 61 進行說明。在以下的實施形態中，對於擔任和第 2 實施形態相同的樣態之元件則附記同一編號，以避免重複說明。

圖 6(a)為奈米尺寸粒子 61 的概略斷面圖。奈米尺寸粒子 61 係具有第 6 相 53、第 7 相 55 和第 9 相 63，第 6 相 53 和第 7 相 55 係透過界面而接合在一起，第 6 相 53 和第 9 相 63 係透過界面而接合在一起。又，第 6 相 53、第 7 相 55 和第 9 相 63 係露出於奈米尺寸粒子 51 之外表面上，第 6 相 53、第 7 相 55 和第 9 相 63 之界面以外係具有約略球面狀的表面。

第 9 相 63 為元素 A 和元素 D 之化合物、導電性高且為結晶質。元素 D 為從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中所選出的至少 1 種之元素。元素 D 為難以吸留鋰的元素，並與元素 A 可形成 $DA_y(1<y\leqq 3)$的化合物。第 9 相 63 為幾乎不吸留鋰、或者僅吸留一丁點而已。

在元素 A 和元素 D 之合計量中所占的元素 D 之原子比率，較宜是 0.01~25%。當該原子比率為 0.01~25%時，在將奈米尺寸粒子使用於鋰離子二次電池的負極材料之際，可達成循環特性和高容量兩者兼得。另一方面，當下降至 0.01%時，就不能夠抑制奈米尺寸粒子在吸留鋰時之體積膨脹；當超過 25%時，與元素 D 化合的元素 A 之量就會變多，而可吸留鋰的元素 A 之場所就會變少，以致失去特別是高容量的優點。另外，在如後述這樣地，奈米尺寸粒子為含有元素 D′的情況下，在元素

A和元素D和元素D′之合計量中所占的元素D和元素D′合計之原子比率，較宜是0.01~25%。

又，第3實施形態相關的奈米尺寸粒子61係如圖6(b)所示的奈米尺寸粒子65這樣地，元素A和元素D之化合物的第10相67也可以是分散在第6相53中。第10相67為被第6相53所覆蓋。第10相67係與第7相55同樣地幾乎不吸留鋰、或者僅吸留一丁點而已。

另外，在圖6(b)之中，雖然第6相53中分散有複數個第10相67，然而也可以內包著單一個第10相67。

又，也可以是如圖6(c)所示的奈米尺寸粒子66這樣地，一部分的第10相67露出於表面上。亦即，不一定需要第10相67的全部周圍皆被第6相53所覆蓋，也可以是僅有第10相67的周圍之一部分被第6相53所覆蓋。

又，第3實施形態相關的奈米尺寸粒子61、65，也可以是如圖7(a)所示的奈米尺寸粒子69、或如圖7(b)所示的奈米尺寸粒子71這樣地具有第8相59。奈米尺寸粒子69、71係進一步地含有從由Cu、Ag及Au構成群組中所選出的元素M′，元素M′為與元素M的種類不相同。第8相59為元素A和元素M′之化合物、或者是元素M′的單體或固熔體。

在元素D為含有從能夠選取元素D之群組中選出的2種以上之元素的情況，有時在某一個元素D和元素A的化合物之第9相63及/或第10相67中會含有另外的其他元素D的固熔體或化合物。亦即，在奈米尺寸粒子中，有時也會有含有從能夠選取元素D的群組中選出的2種以上之元素的情況，有時亦會有如後述的元素D′這樣地不形成第11相75的情況。例如，元素A為Si，一個元素D為Ni，其他的元素D為Fe之情況，

Fe 也有以固熔體而存在於 $NiSi_2$ 之中。又，在 EDS 以進行觀察的情況下，也會有 Ni 的分布和 Fe 的分布為幾乎相同的情況，也有不相同的情況，有時另外的其他元素 D 會均一地被包含於第 9 相 63 及/或第 10 相 67，有時亦會有部分地被包含著。

又，第 3 實施形態相關的奈米尺寸粒子 61，也可以是如圖 8(a)所示的奈米尺寸粒子 73 這樣地含有元素 D 和元素 D′，而形成與第 6 相 53 接合之第 11 相 75。第 11 相 75 為元素 A 和元素 D′之化合物。第 11 相 75 為透過界面而與第 6 相 53 接合在一起並露出於外表面上。舉例來說，例如，元素 A 為矽，元素 D 為鐵，元素 D′為鈷，第 6 相 53 為矽之單體或固熔體，第 9 相 63 為鐵矽化物，第 11 相 75 為鈷矽化物的情況。在此情況下，可以在第 6 相 53 中形成鐵和鈷的固熔體。

元素 D′係從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中所選出的元素，並與元素 D 不相同種類的元素。

又，第 3 實施形態相關的奈米尺寸粒子 73，也可以是如圖 8(b)所示的奈米尺寸粒子 77 這樣地含有元素 D 和元素 D′，而元素 A 和元素 D 的化合物之第 10 相 67、與元素 A 和元素 D′的化合物之第 12 相 79 也可以是分散在第 6 相 53 中。第 12 相 79 係被第 6 相 53 所覆蓋。第 12 相 79 係與第 11 相 75 同樣地幾乎不吸留鋰、或者是僅吸留一丁點而已。

又，第 9 相 63 和第 11 相 75 在界面以外的表面之形狀，可以是如圖 6(a)所示的第 9 相 63、或圖 8(a)所示的第 11 相 75 這樣地表面為大致平滑的球面，也可以是如圖 9 所示的奈米尺寸粒子 81 之第 9 相 63′或第 11 相 75′這樣地成為多面體形狀。

第 9 相 63′及第 11 相 75′係由於受到元素 A 和元素 D 的化合物結晶之影響而成為多面體形狀。

透過第 9 相 63 或第 11 相 75 有時會複數個奈米尺寸粒子彼此結合而形成接合體。又，從奈米尺寸粒子彼此結合而成的複合體分割出之部分的奈米尺寸粒子，有時該接合部分會成為多面體形狀。

(3-2. 第 3 實施形態效果)

依照第 3 實施形態時，除了於第 2 實施形態所得到的效果之外，尚且奈米尺寸粒子 61 即使吸留鋰也是難以微粉化的。在第 3 實施形態之中，雖然當第 6 相 53 吸留鋰時體積膨脹，然而由於第 7 相 55 和第 9 相 63 幾乎不吸留鋰的緣故，因而就可抑制與第 7 相 55 和第 9 相 63 相接的第 6 相 53 之膨脹。亦即，即使第 6 相 53 吸留鋰而期望體積膨脹，由於第 7 相 55 和第 9 相 63 為難以膨脹的緣故，致使第 6 相 53 和第 7 相 55 或第 9 相 63 之界面也難以平滑，因而第 7 相 55 和第 9 相 63 乃發揮如楔或梢這樣的效果，並緩和體積歪曲進而抑制奈米尺寸粒子全體之膨脹。因此之故，與不具有第 9 相 63 的粒子相比之下，具有第 9 相 63 的奈米尺寸粒子 61 會變得在吸留鋰之際比較難以膨脹的，且在鋰釋放時發揮復元力而較容易回復到原來的形狀。因此，奈米尺寸粒子 61 即使吸留及釋放鋰，隨著體積膨脹而引起的歪曲亦會緩和，而在反復充放電時放電容量之減低亦受到抑制。

又，在第 6 相 53 中含有第 10 相 67 的奈米尺寸粒子 65 或奈米尺寸粒子 71，由於第 6 相 53 的多半部分為與不吸留鋰的相接合的緣故，因而以較少的第 10 相 67 就能有效地抑制第 6 相 53 之膨脹。結果，奈米尺寸粒子 65 或 71 即使吸留鋰，體

積膨脹亦受到抑制，因而在反復充放電時放電容量之減低亦更進一步地受到抑制。

具備第 7 相 55 和第 8 相 59 之兩者的奈米尺寸粒子 69 或奈米尺寸粒子 71，除了具有和奈米尺寸粒子 51 同樣的效果之外，尚且奈米等級之集電位址會增加進而有效地提昇集電性能。所以，高速率特性乃向上提昇了。

同樣地，具備第 9 相 63 和第 11 相 75 之兩者的奈米尺寸粒子 73 或奈米尺寸粒子 77，除了具有和奈米尺寸粒子 51 同樣的效果之外，尚且奈米等級之集電位址會增加進而有效地提昇集電性能。所以，高速率特性乃向上提昇了。

又，在第 6 相 53 中含有第 10 相 67 和第 12 相 79 的奈米尺寸粒子 77，由於第 6 相 53 的大多數係與不吸留鋰的相或僅吸留一丁點鋰的相接合的緣故，因而第 6 相 53 之膨脹會受到更進一步地抑制。結果，奈米尺寸粒子 77 在反復充放電時放電容量之減低就會受到更進一步地抑制，並且高速率特性會向上提昇。

(4. 第 2 實施形態及第 3 實施形態相關的奈米尺寸粒子之製造方法)

說明本發明有關的奈米尺寸粒子之製造方法。本發明有關的奈米尺寸粒子係藉由氣相合成法而合成的。尤其，藉由將原料粉末予以電漿化、加熱到相當於 1 萬 K 為止、然後進行冷卻，就可以製造出此等之奈米尺寸粒子。關於形成電漿的方法係有(1)利用高頻電磁場引發加熱氣體之方法、(2)利用電極間之電弧放電之方法、(3)藉由微波加熱氣體之方法等，可以使用其中任何的方法。

可使用於奈米尺寸粒子之製造上的製造裝置之一的具體

例係如圖 4 所示的奈米尺寸粒子製造裝置 21。

奈米尺寸粒子之製造方法，由於是從電漿經由氣體、液體而成為固體並使析出奈米尺寸粒子之由下而上的手法，所以在液滴的階段就成為球狀，因而第 6 相 53 和第 7 相 55 乃成為約略球狀。另一方面，以破碎法或機械法則是將大的粒子予以小型化之由上而下的手法，所以粒子的形狀乃是有稜有角的，其與奈米尺寸粒子 51 之球狀的形狀是大大地不相同。

然後，在大氣下加熱所製造的奈米尺寸粒子，可以進行奈米尺寸粒子之氧化。例如，藉由在大氣中進行 250℃、1 小時之加熱，可以使奈米尺寸粒子氧化並予以安定化。又，可以藉由在第 6 相中有意地導入 $AO_z(0<z<1)$的氧來抑制初期容量、並達成壽命特性之提昇。例如，可以藉由導入當做元素 A 的 Si 及其氧化物 SiO_2 而簡便地制御組成比率。

另外，在原料粉末中使用元素 A 的粉末和元素 M 的粉末之混合粉末，就可得到第 2 實施形態有關的奈米尺寸粒子 51。另一方面，在原料粉末中使用元素 A 和元素 M 和元素 D 之個別的粉末之混合粉末，可得到第 3 實施形態有關的奈米尺寸粒子 61。又，在原料粉末中使用元素 A 和元素 M 和元素 M′和元素 D 之個別的粉末之混合粉末，可得到第 3 實施形態有關的奈米尺寸粒子 69。又，在原料粉末中使用元素 A 和元素 M 和元素 D 和元素 D′之個別的粉末之混合粉末，可得到第 3 實施形態有關的奈米尺寸粒子 73。

(5. 第 4 實施形態相關之奈米尺寸粒子)

(5-1. 第 4 實施形態相關之奈米尺寸粒子之構成)

針對第 4 實施形態有關的奈米尺寸粒子 101 進行說明。

圖 10(a)係奈米尺寸粒子 101 之概略斷面圖。奈米尺寸粒

子 101 係具有第 13 相 103、第 14 相 105 和第 15 相 107；而第 13 相 103、第 14 相 105 和第 15 相 107 係露出於奈米尺寸粒子 101 之外表面上，而第 13 相 103、第 14 相 105 和第 15 相 107 在界面以外的外表面為約略球面狀；第 13 相 103 和第 14 相 105 係透過界面而接合在一起，第 13 相 103 和第 15 相 107 係透過界面而接合在一起。

第 13 相 103 為元素 A-1 之單體，元素 A-1 係從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中所選出的 1 種之元素。元素 A-1 為容易吸留鋰的元素。另外，第 13 相 103 也可以是以元素 A-1 為主成分的固熔體。與元素 A-1 形成固熔體的元素可以是從能夠選取元素 A-1 的前述群組中選出的元素，也可以是前述群組中所未列舉的元素。第 13 相 103 係能夠吸留及脫離鋰。第 13 相 103、和第 14 相 105 之界面係呈現平面或曲面。第 13 相 103、和第 15 相 107 之界面係呈現平面或曲面。又，第 14 相 105 和第 15 相 107，可以是透過界面而接合在一起。

所謂第 13 相 103 和第 14 相 105 之界面以外的外表面為約略球面狀，係指在第 13 相 103 和第 14 相 105 相接的界面以外之第 13 相 103 和第 14 相 105 為球或楕圓體的意思；換言之，在第 13 相 103 和第 14 相 105 相接的處以外之第 13 相 103 和第 14 相 105 的表面為由大致平滑的曲面所構成的意思。第 13 相 103 和第 14 相 105 之形狀，係與如藉由破碎法所形成的固體這樣的在表面上具有角之形狀不相同的形狀。對於第 15 相 107 也是同樣的。又，在第 13 相 103 和第 14 相 105 之接合部的界面形狀、與在第 13 相 103 和第 15 相 107 之接合部的界面形狀係為圓形或楕圓形。

第 14 相 105 係元素 A-2 的單體或固熔體。元素 A-2 係從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中所選出的 1 種之元素，並與元素 A-1 的種類相異的元素。元素 A-2 係能夠吸留及脫離 Li。

又，第 13 相 103 較宜是經添加磷或硼的矽。藉由添加磷或硼，可以提高矽之導電性。可以使用銦或鎵來代替磷，也可以使用砷來代替硼。藉由提高第 13 相 103 的矽之導電性，使用像這樣的奈米尺寸粒子之負極之內部電阻就會變小，因而就能夠流通大電流、並具有良好的高速率特性。又，藉由使第 13 相 103 含有氧，可以抑制與鋰起反應的場所。雖然當含有氧時容量會減少，然而卻能夠抑制隨著吸留鋰而引起的體積膨脹。氧的添加量 z 較宜是在 $AO_z(0<z<1)$之範圍。當 z 成為 1 以上時，A 之吸留 Li 的場所就會受到抑制以致容量減低。

第 15 相 107 為元素 A 和元素 D 之化合物、且為晶質。元素 D 為從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中所選出的至少 1 種之元素。元素 D 為難以吸留鋰的元素，並能與元素 A 形成 DA_x $(1<x\leqq3)$的化合物。相對於大部分的元素 A 而言，例如，像 $FeSi_2$、$CoSi_2$ 這樣地 x=2，然而也有像 $Rh_3Si_4(RhSi_{1.33})$這樣地成為 x=1.33 的情況、或者像 $Ru_2Si_3(RuSi_{1.5})$這樣地成為 x=1.5 的情況、像 $Sr_3Si_5(SrSi_{1.67})$這樣地成為 x=1.67 的情況、像 $Mn_4Si_7(MnSi_{1.75})$、$Tc_4Si_7(TcSi_{1.75})$這樣地成為 x=1.75 的情況，更且有像 $IrSi_3$ 這樣地成為 x=3 的情況。第 15 相 107 為幾乎不吸留鋰、或者僅吸留一丁點而已。

奈米尺寸粒子 101 的平均粒徑，較佳者為 2~500nm，更佳

者為 50~300nm。霍爾-佩奇定律，粒子尺寸愈小時降伏應力愈高的緣故，因而奈米尺寸粒子 101 的平均粒徑為 2~500nm 時，粒子尺寸就足夠小、降伏應力就足夠大，進而難以因充放電而微粉化。另外，當平均粒徑為小於 2nm 時，則奈米尺寸粒子合成後之處理就會變困難，而當平均粒徑為大於 500nm 時，則粒子尺寸就會變大、降伏應力就會不足夠。

另外，由於微粒子通常是凝集而存在，所以奈米尺寸粒子的平均粒徑在本文中係指一次粒子的平均粒徑。粒子之量測係併用電子顯微鏡(SEM)之影像資訊和動態光散射光度計(DLS)的體積基準中位徑。平均粒徑係可以先藉由利用 SEM 影像確認粒子形狀，再以影像分析(例如，旭化成工程製「A 像君」(登錄商標))來求出粒徑，也可以將粒子分散在溶劑中再藉由利用 DLS(例如，大塚電子製 DLS-8000)來進行測定。當微粒子為充分地分散而不凝集時，則以 SEM 和 DLS 可得到幾乎相同的測定結果。又，在奈米尺寸粒子的形狀為像乙炔黑這樣的高度發展的結構形狀之情況下，在本文中也是以一次粒徑來定義平均粒徑，可以 SEM 照片的影像分析來求出平均粒徑。更且，平均粒徑係可以藉由利用 BET 法等測定比表面積、並假定為球形粒子而求得。此種方法有需要藉由利用 SEM 觀察或 TEM 觀察預先確認奈米尺寸粒子不是多孔質而是中實的粒子而後方能適用。

元素 A-1 和元素 A-2 和元素 D 之合計量中所占的元素 D 之原子比率，較宜是 0.01~25%。當此原子比率為 0.01~25%時，使用奈米尺寸粒子 101 於鋰離子二次電池的負極材料之際就可達成循環特性和高容量兩者兼顧。另一方面，當下降至 0.01%時，就會變得不能抑制奈米尺寸粒子 101 吸留鋰時的體積膨

脹，而當超過25%時，則與元素D化合的元素A-1之量就會變多，可吸留鋰的元素A-1的場所就會變少、因而就會失去特別是高容量的優點。另外，如後述這樣地，當奈米尺寸粒子含有元素D'的情況下，在元素A-1、元素A-2、元素D和元素D'之合計量中所占的元素D和元素D'合計之原子比率，較宜是0.01~25%。

又，如圖10(b)所示的奈米尺寸粒子109這樣地，元素A和元素D之化合物的第16相111可以是分散在第13相103中。第16相111係被第13相103所覆蓋著。第16相111係與第15相107同樣地幾乎不吸留鋰。又，也可以是像圖10(c)這樣地，一部分的第16相111為露出於表面。亦即，不一定需要第16相111的周圍全部皆被第13相103所覆蓋，也可以是第16相111的周圍只有一部分被第13相所覆蓋。

另外，在圖10(b)之中，雖然在第13相103中分散著複數個第16相111，然而也可以內包著單一的第16相111。

又，如圖11(a)所示的奈米尺寸粒子113這樣地，元素A和元素D的化合物之第17相115可以是透過界面而與第14相105接合在一起，也可以是露出於外表面上。第17相115係與第15相107同樣地幾乎不吸留鋰。

又，第15相107之界面以外的表面之形狀，也可以是如圖10(a)所示的第15相107這樣地，表面為大致平滑的球面，也可以是如圖11(b)所示的第15相107'這樣地成為多面體形狀。多面體形狀係透過第15相而與奈米尺寸粒子101、109、110、113或117接合之後，予以剝離而生成者。

又，本發明相關的奈米尺寸粒子101也可以是如圖12(a)所示的奈米尺寸粒子119這樣地，除了第14相105之外，尚且

具有第 18 相 121。第 18 相 121 為元素 A-3 之單體或固熔體，元素 A-3 為從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中所選出的 1 種之元素，且與元素 A-1、元素 A-2 相異的種類之元素。第 18 相 121 的外表面為球面狀，露出於奈米尺寸粒子 119 之外表面。例如，可以使用矽來做為元素 A-1，可以使用錫來做為元素 A-2，可以使用鋁來做為元素 A-3。又，也可以是如圖 12(b)所示的奈米尺寸粒子 123 這樣地，元素 A 和元素 D 之化合物的第 16 相 111 為分散於第 13 相 103 中。

在元素 D 為含有從能夠選取元素 D 的群組中選出的 2 種以上之元素的情況下，有時在某一個元素 D 和元素 A 之化合物的第 15 相 107 及/或第 16 相 111 上也會含有另外的其他元素 D 之固熔體或化合物。亦即，在奈米尺寸粒子中含有從能夠選取元素 D 的群組中選出之 2 種以上的元素之情況，也是會有如後述的元素 D′這樣地不形成第 19 相 127 之情況。例如，在元素 A 為 Si、一個元素 D 為 Ni、其他的元素 D 的 Fe 之情況下，有時 Fe 為以固熔體而存在於 $NiSi_2$。又，在以 EDS 觀察的情況下，Ni 的分布和 Fe 的分布會有差不多相同的情況、也有相異的情況，另外的其他元素 D 有時會被均一地包含於第 15 相 107 及/或第 16 相 111，有時會部分地被包含。

又，奈米尺寸粒子除了元素 D 之外，尚可以含有元素 D′。元素 D′為從能夠選取元素 D 的群組中所選出的元素，而元素 D 和元素 D′為種類相異的元素。在圖 13(a)所示的奈米尺寸粒子 125 係含有元素 D 和元素 D′，除了元素 A 和元素 D 的化合物之第 15 相 107 之外，尚且具有第 19 相 127。第 19 相 127 為元素 A 和元素 D′之化合物。奈米尺寸粒子 125 可以是含有由元素 D 和元素 D′構成的固熔體(未圖示)。舉例來說，例如，有第

15 相 107 為 Si 和 Fe 之化合物、第 19 相 127 為 Si 和 Co 之化合物、而由元素 D 和元素 D′構成的固熔體為 Fe 和 Co 之固熔體的情況。

又，也可以是如圖 13(b)所示的奈米尺寸粒子 129 這樣地，元素 A 和元素 D 之化合物的第 16 相 111、元素 A 和元素 D′之化合物的第 20 相 131 為分散於第 13 相 103 中。更且，第 16 相 111 或第 20 相 131，也可以是像圖 10(c)這樣地露出於表面上。

另外，在奈米尺寸粒子 101 之最表面上也可以鍵結氧。因為在空氣中將奈米尺寸粒子 101 取出時，空氣中的氧會與奈米尺寸粒子 101 的表面之元素起反應所致。亦即，奈米尺寸粒子 101 的最表面可以是具有厚度 0.5~15nm 的非晶形層，尤其，當第 13 相為以結晶質矽為主的情況等時，也可以具有氧化膜層。

(5-2. 第 4 實施形態相關之奈米尺寸粒子之效果)

依照本發明，第 13 相 103 吸留鋰時體積膨脹，然而第 14 相 105 也是吸留鋰就膨脹。但是，在第 13 相 103 和第 14 相 105 之吸留鋰的電化學電位不同的緣故，因而有一方的相會優先地吸留鋰，而在有一方的相體積膨脹之際、其他方的相之體積膨脹會成為相對地少，因其他方的相而致使一方的相變得難以體積膨脹。因此之故，與僅有一方的相之粒子相比之下，具有第 13 相 103 和第 14 相 105 的奈米尺寸粒子 101，在吸留鋰之際會更難膨脹以致鋰的吸留量會受到抑制。所以，依照本發明的話，奈米尺寸粒子 101 即使是吸留鋰時，體積膨脹亦會受到抑制、且反復充放電時的放電容量之減低也會受到抑制。

又，第 13 相 103 當吸留鋰時就體積膨脹，然而由於第 15 相 107 為難以吸留鋰，所以與第 15 相 107 相接的第 13 相 103

之膨脹就會受到抑制。亦即，第 13 相 103 即使吸留鋰而期望體積膨脹，由於第 15 相 107 難以膨脹的緣故，因而第 13 相 103 和第 15 相 107 之界面為難以平滑，而使得第 15 相 107 得以發揮像楔或梢這樣的效果，進而緩和體積歪曲並抑制奈米尺寸粒子全體之膨脹。因此，與不具有第 15 相 107 的粒子相比之下，具有第 15 相 107 之奈米尺寸粒子 101 係在吸留鋰之際難以膨脹，且在鋰釋放時具有復元力之功能而變得容易回復到原來的形狀。鋰的吸留量受到抑制。所以，依照本發明，奈米尺寸粒子 101 即使是吸留鋰也能緩和隨著體積膨脹而引起的歪曲、並抑制反復充放電時放電容量之減低。

又，依照本發明，由於奈米尺寸粒子 101 是難以膨脹的緣故，因而即使奈米尺寸粒子 101 取出於大氣中也難以和大氣中的氧起反應。僅具有其中一者的相之奈米尺寸粒子，當不進行表面保護而置放於大氣中時會從表面開始與氧起反應，而自表面起向粒子內部進行氧化，以致奈米尺寸粒子全體皆氧化。然而，將本發明的奈米尺寸粒子 101 置放於大氣中的情況，雖然粒子的最表面與氧起反應，但是由於奈米尺寸粒子全體膨脹的緣故，因而氧難以侵入內部致使氧化難以達到奈米尺寸粒子 101 的中心部。從而，雖然一般的金屬奈米粒子的比表面積大、因氧化而產生發熱及體積膨脹，但本發明之奈米尺寸粒子 101 卻不需要以有機物或金屬氧化物進行特別的表面被覆，即能夠在大氣中依粉體原本的樣子進行處置，所以工業上的利用價值大。

又，依照本發明，由於第 13 相 103 和第 14 相 105 之任何者皆是以比碳還能更大量地吸留鋰的元素所構成的緣故，因而奈米尺寸粒子 101 對於鋰的吸留量也是比碳之負極活性物質還

多。

又，依照本發明，在第 14 相 105 的導電性比第 13 相 103 高的情況下，奈米尺寸粒子 101 為在其個別的奈米尺寸粒子 101 具有奈米等級的集電位址，因而奈米尺寸粒子 101 就成為導電性良好的負極材料，並可得到集電性能良好的負極。尤其，在第 13 相 103 為以導電性低的矽所形成的情況下，由於在第 14 相 105 使用導電性比矽還高的錫或鋁等之金屬元素，因而可得到比矽奈米粒子的導電性更良好的負極材料。

又，在第 13 相 103 中含有第 16 相 111 的奈米尺寸粒子 109，由於第 13 相 103 的多數部分為與難以吸留鋰的相接合的緣故，因而可更進一步地抑制第 13 相 103 之膨脹。結果，奈米尺寸粒子 109 即使是吸留鋰亦可抑制體積膨脹、且可更進一步地抑制反復充放電時放電容量之減低。

具有第 14 相 105、第 15 相 107 和第 18 相 121 的奈米尺寸粒子 119 和 123、及具有第 14 相 105、第 15 相 107 和第 19 相 127 的奈米尺寸粒子 125 和 129，其奈米等級的集電位址增加、且集電性能有效地向上提昇。

又，在第 13 相 103 中含有第 16 相 111 的奈米尺寸粒子 123、及第 13 相 103 中含有第 16 相 111 和第 20 相 131 的奈米尺寸粒子 129，由於第 13 相 103 的多數部分為與不吸留鋰的相接合的緣故，因而可更進一步地抑制第 13 相 103 之膨脹。結果，奈米尺寸粒子 123 和奈米尺寸粒子 129 即使吸留鋰亦可抑制體積膨脹、且可以更進一步地抑制反復充放電時放電容量之減低。

(5-3. 奈米尺寸粒子之製造方法)

說明奈米尺寸粒子之製造方法。

奈米尺寸粒子係藉由利用氣相合成法而合成的。尤其，藉由將原料粉末予以電漿化、加熱到相當於 1 萬 K 為止、然後進行冷卻，就可以製造出此等之奈米尺寸粒子。關於形成電漿的方法係有(1)利用高頻電磁場引發加熱氣體之方法、(2)利用電極間之電弧放電之方法、(3)藉由微波加熱氣體之方法等，可以使用其中任何的方法。

可使用於奈米尺寸粒子之製造上的製造裝置之一的具體例係如圖 4 所示的奈米尺寸粒子製造裝置 21。

奈米尺寸粒子之製造方法，由於是從電漿經由氣體、液體而成為固體並使析出奈米尺寸粒子之由下而上的手法，所以在液滴的階段就成為球狀，因而第 13 相 103 和第 14 相 105 乃成為約略球狀。另一方面，以破碎法或機械法則是將大的粒子予以小型化之由上而下的手法，所以粒子的形狀乃是有稜有角的，其與奈米尺寸粒子 101 之球狀的形狀是大大地不相同。

另外，在原料粉末中使用元素 A-1、元素 A-2 和元素 D 之個別的粉末之混合粉末時，就可得到本發明相關的奈米尺寸粒子 101、109、113、117。另一方面，在原料粉末中使用元素 A-1、元素 A-2、元素 A-3 和元素 D 之個別的粉末之混合粉末時，就可得到奈米尺寸粒子 119、23。又，在原料粉末中使用元素 A-1、元素 A-2、元素 D 和元素 D′之個別的粉末之混合粉末時，就可得到奈米尺寸粒子 125、129。此等之奈米尺寸粒子，不論是在直流或交流等之形成電漿裝置中，其構成元素皆成為電漿，進行冷卻並成為氣體，於是其構成素乃均一地混合。更且，進一步地藉由進行冷卻，則自氣體經由奈米尺寸之液滴而形成奈米尺寸粒子。

(6. 鋰離子二次電池之製作)

(6-1. 鋰離子二次電池用負極之製作)

首先，說明鋰離子二次電池用負極之製造方法。將漿料原料投入混合機中並進行混練而形成漿料。漿料原料為奈米尺寸粒子 1、導電助劑、結合劑、增黏劑、溶劑等。

在漿料中的固體成分之中含有：奈米尺寸粒子 25~90 重量%、導電助劑 5~70 重量%、結合劑 1~30 重量%、增黏劑 0~25 重量%。

混合機係可以使用在漿料之調製上所用之一般的混練機，也可以使用稱為捏和機、攪拌機、分散機、混合機等之能夠調製漿料的裝置。又，在調整水系漿料時，可以使用苯乙烯・丁二烯・橡膠(SBR)等之乳膠(橡膠微粒子之分散體)來做為結合劑；而增黏劑則適合使用羧甲基纖維素、甲基纖維素等之多糖類等之 1 種或 2 種以上的混合物。又，在調製有機系漿料時，可以使用聚偏二氟乙烯(PVdF)等來做為結合劑，可以使用 N-甲基-2-吡咯烷酮來做為溶劑。

導電助劑係從由碳、銅、錫、鋅、鎳、銀等構成群組中所選出的至少 1 種之導電性物質而成的粉末。也可以是碳、銅、錫、鋅、鎳、銀的單體之粉末，也可以是其個別的合金的粉末。例如，可以使用爐黑(furnace black)、或乙炔黑等之一般的碳黑。尤其，在奈米尺寸粒子 1 的元素 A 為導電性低的矽之情況下，由於在奈米尺寸粒子 1 的表面上有矽露出而使得導電性減低，因而較宜是加入碳奈米角做為導電助劑。此處，所謂碳奈米角(CNH)係具有將石墨烯片(grapheme sheet)捲搓成圓錐形而成的構造；實際的形態為：多數的 CNH 是以頂點朝向外側、呈放射狀之海膽樣子形態的集合體而存在著。CNH 之海膽狀集合體的外徑為 50nm~250nm 左右。尤其，較宜是平均粒徑 80nm

左右的 CNH。

導電助劑的平均粒徑也是指一次粒子的平均粒徑。在高度地發展成像乙炔黑(AB)這樣的結構形狀之情況下，在本文中也是以一次粒徑來定義平均粒徑，且亦可以藉由利用 SEM 照片之影像分析來求得平均粒徑。

又，粒子狀的導電助劑、和線(wire)形狀的導電助劑之兩者，均可以使用。線形狀的導電助劑為導電性物質的線，可以使用在粒子狀的導電助劑所列舉的導電性物質。線形狀的導電助劑，可以使用碳纖維、碳奈米管、銅奈米線、鎳奈米線等之外徑為 300nm 以下的線狀體。藉由使用線形狀的導電助劑，可使得與負極活性物質或集電體等之電性接續易於保持而提昇集電性能，並增加在多孔膜狀的負極上的纖維狀物質而使得負極難以產生龜裂。例如，可以考慮使用 AB 或銅粉末來做為粒子狀的導電助劑，使用氣相成長碳纖維(VGCF:Vapor Grown Carbon Fiber)來做為線形狀的導電助劑。另外，也可以不添加粒子狀的導電助劑而只使用線形狀的導電助劑。

線形狀的導電助劑之長度，較佳者為 0.1μm~2mm。導電助劑的外徑，較佳者為 4nm~1000nm，更佳者為 25nm~200nm。當導電助劑的長度為 0.1μm 以上時，就會成為在提高導電助劑的生產性方面充分的長度；當長度 2mm 以下時，則漿料之塗布就會是容易的。又，在導電助劑的外徑為比 4nm 還粗的情況，合成就會是容易的；在外徑為比 1000nm 還細的情況，漿料之混練就會是容易的。導電物質的外徑和長度之測定方法係藉由利用 SEM 之影像分析來進行。

結合劑為樹脂的結合劑，可以使用聚偏二氟乙烯(PVdF)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)等之氟樹脂或橡膠系，更且也可以使

用聚醯亞胺(PI)或丙烯酸酯等之有機材料。

其次，例如，使用塗布機，將漿料塗布於集電體的單面上。塗布機係可以使用能夠將漿料塗布於集電體上之一般的塗敷裝置，例如，輥塗機、或刮刀塗布機、慧星式塗布機、染料塗布機。

集電體係以從由銅、鎳、不銹鋼構成群組中所選出的至少1種的金屬而形成之箔。彼等可以分別單獨地使用，也可以是彼等個別之合金。厚度之較佳者為4μm~35μm，更佳者為8μm~18μm。

將經調整而成的漿料均勻地塗布在集電體上，然後於50~150℃左右進行乾燥、並通過輥壓機以調整厚度而得到鋰離子二次電池用負極。

(6-2. 鋰離子二次電池用正極之製作)

首先，將正極活性物質、導電助劑、結合劑及溶劑予以混合而製備成正極活性物質的組成物。將前述正極活性物質的組成物直接塗布於鋁箔等之金屬集電體上、並進行乾燥而製備成正極。

做為前述正極活性物質者，只要是一般所使用之物即可，任何者皆可以使用，例如，可以是$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMnO_2$、$LiNiO_2$、$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiFePO_4$等化合物。

做為導電助劑者，例如，可以使用碳黑；而做為結合劑者，例如，可以使用聚偏二氟乙烯(PVdF)、水溶性丙烯酸酯系結合劑；做為溶劑者，可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、水等。此時，正極活性物質、導電助劑、結合劑及溶劑之含量為在鋰離子二次電池上通常所使用的程度。

(6-3. 隔離材)

隔離材係具有使正極和負極之電子傳導絕緣的功能，且只要是在鋰離子二次電池上通常所使用之物即可，任何者皆可以使用。例如，可以使用微多孔性之聚烯烴薄膜。

(6-4. 電解液、電解質)

在鋰離子二次電池、Li 聚合物電池等之中的電解液及電解質上，可以使用有機電解液(非水系電解液)、無機固體電解質、高分子固體電解質等。

有機電解液之溶劑的具體例，舉例來說，例如其可以是碳酸亞乙酯、碳酸異丙酯、碳酸亞丁酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯等碳酸酯；二乙基醚、二丁基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚等之醚；苄腈、乙腈、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、γ—丁內酯、二氧戊環烷、4-甲基二氧戊環烷、N，N-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基氯苯、硝基苯等之非質子性溶劑、或者是由此等溶劑中之 2 種以上混合而成的混合溶劑。

在有機電解液的電解質中可以使用由 $LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、LiSCN、LiCl、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$ 等之鋰鹽構成的電解質之 1 種或 2 種以上混合而成之物。

有機電解液之添加劑，理想上是添加在負極活性物質之表面可形成有效的固體電解質界面被膜之化合物；例如，在分子內具有不飽和鍵、充電時能還原聚合的物質；例如，添加碳酸亞乙烯酯(VC)等。

又，可以使用固體狀的鋰離子傳導體來代替上述的有機電解液。例如，可以使用由聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚乙烯亞胺等構成的聚合物與前述鋰鹽混合而成的固體高分子電解

質、或使高分子材料含浸電解液而加工成凝膠狀的高分子凝膠電解質。

更且，也可以使用鋰氮化物、鋰鹵化物、鋰氧酸鹽、Li_4SiO_4、Li_4SiO_4-LiI-LiOH、Li_3PO_4-Li_4SiO_4、Li_2SiS_3、Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2、硫化磷化合物等之無機材料來做為無機固體電解質。

(6-5. 鋰離子二次電池之組裝)

在如前述這樣的正極和負極之間配置隔離材而形成電池元件。將此種電池元件予以捲繞或積層，再裝入圓筒形的電池盒體或方形的電池盒體之後，注入電解液而製成鋰離子二次電池。

本發明的鋰離子二次電池之一例(斷面圖)係如圖 14 所示。鋰離子二次電池 171 係將正極 173、負極 175 隔著隔離材 177 按照隔離材-負極-隔離材-正極的順序積層配置，依照使正極 173 在內側的方式捲繞而構成極板群，並將它挿入電池罐 179 內。然後，分別使正極 173 透過正極導線 181 而與正極端子 183 接續，使負極 175 透過負極導線 185 而與電池罐 179 接續，以使得在鋰離子二次電池 171 內部所產生的化學能可被轉換成電能而取出至外部。接著，在電池罐 179 內填充非水系電解液 187 以使覆蓋住極板群之後，在電池罐 179 的上端(開口部)透過環狀的絕緣密封片按裝：由圓形蓋板及其上部的正極端子 183 所構成且在其內部內裝有安全閥機構的封口體 189，即可以製造本發明之鋰離子二次電池 171。

(6-6. 本發明相關之鋰離子二次電池的效果)

使用本發明有關的奈米尺寸粒子做為負極材料的鋰離子二次電池，由於本發明有關的奈米尺寸粒子具有每單位體積之容量比碳還高的元素 A，所以容量比習用的鋰離子二次電池還

大，而且由於本發明有關的奈米尺寸粒子難以微粉化，因而循環特性良好。

[實施例]

以下，針對本發明，使用實施例及比較例而具體地說明。

〔實施例 1-1〕

(奈米尺寸粒子之製作)

以按照使莫耳比成為 Si：Fe=23：2 的方式混合矽粉末和鐵粉末並使之乾燥而成的混合粉末來做為原料粉末，藉由使用圖 4 的裝置，以載體氣體連續地供給至反應室內所產生的 Ar-H_2 混合氣體之電漿中，而製作成矽和鐵之奈米尺寸粒子。

更詳細地而言，即以如下述之方法製造而得。以真空泵將反應室內予以排氣之後，導入 Ar 氣體而形成大氣壓。反復此排氣和 Ar 氣體導入共 3 次，將反應容器內所殘留的空氣予以排氣。然後，將 Ar-H_2 混合氣體以 13L/min 的流量導入反應容器內，在高頻線圈施加交流電壓，藉由高頻電磁場(周波數 4MHz)以使產生高頻電漿。此時的平板電力為 20kW。供給原料粉末的載體氣體係使用流速為 1.0L/min 之 Ar 氣體。反應終了後，實施 12 小時以上的慢氧化處理之後，以過濾器回收所得到的微粉末。

(奈米尺寸粒子之構成的評價)

關於奈米尺寸粒子的結晶性為使用理學公司製的 RINT-Ultima III 進行 XRD 分析。在圖 15 中係顯示實施例 1-1 之奈米尺寸粒子的 XRD 繞射圖案。可明白：實施例 1-1 為由 Si 和 $FeSi_2$ 之 2 成分所構成；又，可明白：Fe 全部是以矽化物 $FeSi_2$ 存在，而元素單體(價數 0)的 Fe 幾乎不存在。

使用掃描穿透式電子顯微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)來進行奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察。圖 16(a)為實施例 1-1 有關的

奈米尺寸粒子之 BF-STEM ((Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy)明視野掃描穿透式電子顯微鏡)像。觀察到：在粒徑約 80~100nm 左右的約略球狀之粒子上有透過界面而與它接合之半球狀的粒子奈米尺寸粒子；在同一粒子內，顏色比較濃的處為由含有鐵的鐵矽化物所構成，而顏色比較淡的處為由矽所構成。又，可明白：在奈米尺寸粒子表面上形成有非晶形的厚度為 2~4nm 之矽的氧化膜。圖 16(b)為藉由利用 HAADF-STEM (High-Angle-Annular-Dark-Field-Scanning-Transmission-Electron-Microscopy：高角度散射暗視野-掃描穿透式電子顯微鏡法)之 STEM 照片。在 HAADF-STEM 中同一粒子內之顏色比較淡的處為由鐵矽化物所構成，而顏色比較濃的處為由矽所構成。

使用掃描穿透式電子顯微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)來進行奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察和組成分析，並利用 HAADF-STEM 進行粒子形狀之觀察、以及進行 EDS 分析(Energy Dispersive Spectroscopy：能量分散型 X 線分析)。圖 17(a)為奈米尺寸粒子的 HAADF-STEM 像；圖 17(b)為在同一觀察處中的矽原子之 EDS 圖像；圖 17(c)為在同一觀察處中的鐵原子之 EDS 圖像。

根據圖 17(a)可觀察到：粒徑約 50~150nm 左右的奈米尺寸粒子，個別的奈米尺寸粒子皆分別為約略球狀。由圖 17(b)可明白：矽原子存在於奈米尺寸粒子之全體上；由圖 17(c)可明白：在圖 17(a)觀察到的明亮處上檢測出多量的鐵原子。由以上之事由，可明白奈米尺寸粒子為具有：由矽所形成的第 1 相、與由矽和鐵之化合物所形成的第 2 相接合而成的構造。

在圖 18(a)~(c)之中也是同樣地進行：實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察和組成分析。可明白：在圖 18 之中也是和圖 17 同樣地具有：由矽所形成的第 1 相、與由矽和鐵之化合

物所形成的第 2 相接合在一起的構。

考察實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子之形成過程。圖 19 為鐵和矽之 2 元系狀態圖。由於將矽粉末和鐵粉末予以混合使其以莫耳比成為 Si：Fe=23：2，因而在原料粉末中成為 mole Si/(Fe＋Si)=0.92。圖 19 中的組線為顯示 mole Si/(Fe＋Si)=0.92 的線。由於藉由高頻線圈所產生的電漿為相當於 1 萬 K，遠超出狀態圖的溫度範圍，因而可得到鐵原子和矽原子均一地混合之電漿。當電漿冷卻時，在由電漿轉變成氣體、由氣體轉變成液體的變化過程中成長出球狀的液滴，當冷卻至 1470K 左右時，析出 Fe_3Si_7 和 Si 之兩者。然後，當冷卻至 1220K 左右時，Fe_3Si_7 相變化成 $FeSi_2$ 和 Si。從而，當矽和鐵之電漿冷卻時乃形成 $FeSi_2$ 和 Si 為透過界面而接合的奈米尺寸粒子。

(粉體導電率之評價)

為了評價粉體狀態中的電子傳導性，於是使用三菱化學製的粉體電阻測定系統 MCP-PD51 型來進行粉體導電率之評價。導電率係從以任意的壓力壓縮試樣粉體時之電阻值極求得。後述之表 1 中的數據為以 63.7MPa 壓縮試樣粉體而進行測定時之值。

(奈米尺寸粒子之循環特性之評價)

(i)負極漿料之調製

以實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子 45.5 重量份、和乙炔黑(平均粒徑 35nm、電氣化學工業股份有限公司製、粉狀品)47.5 重量份的比率，投入混合機中。進一步地，以做為結合劑的苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)40wt%乳化液(日本瑞恩(股)製、BM400B)換算成固體成分 5 重量份、與調整漿料黏度的增黏劑之羧甲基纖維素鈉(戴西爾化學工業(股)製、＃2200)1wt%溶液換算成固體成分 10 重量份之比例予以混合而製作成漿料。

(ii)負極之製作

使用自動塗敷裝置的刮刀，將所調製的漿料，塗布於厚度10μm 的集電體用電解銅箔(古河電氣工業(股)製、NC-WS)上，於70℃乾燥成 25μm 的厚度之後，經由利用壓製機之調厚步驟而製造成鋰離子二次電池用負極。

(iii)特性評價

使用鋰離子二次電池用負極、由含有 1mol/L 的 $LiPF_6$之碳酸亞乙酯和碳酸二乙酯的混合溶液構成之電解液、及金屬 Li 箔對極構成 3 個不同的鋰二次電池，調查充放電特性。特性之評價係藉由測定初次放電容量、及循環 50 次充電/放電後的放電容量，並算出放電容量之維持率來進行的。放電容量係以矽化物、及對於鋰之吸留/釋放有效的活性物質 Si 之總重量當做基準而算出的。首先，在 25℃環境下，以定電流定電壓條件進行充電直到電流值成為 0.1C、電壓值成為 0.02V 為止，在電流值為低於 0.05C 的時點停止充電。接著，以電流值 0.1C 的條件進行放電，直到對金屬 Li 之電壓成為 1.5V 為止，以測定 0.1C 初期放電容量。另外，所謂 1C 係指以 1 小時可完全充滿電的電流值。又，充電和放電均是在 25℃環境下進行。接著，以 0.1C 之充放電速度，反復上述充放電循環 50 次。以百分率求出：相對於 0.1C 初期放電容量而言，反復充放電循環 50 次時之放電容量的比例，當做循環 50 次後放電容量維持率。

〔實施例 1-2〕

除了以按照使莫耳比成為 Si：Fe=38：1 的方式混合矽粉末和鐵粉末並使之乾燥而成的混合粉末來做為原料粉末之外，和實施例 1-1 同樣地進行而合成奈米尺寸粒子，並藉由 XRD 和 STEM 進行觀察。又，以和實施例 1-1 同樣的方法來構成鋰離子二次電池，

並測定循環特性。

圖 20 為顯示實施例 1-2 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 繞射圖案。可明白：實施例 1-2 為以 Si 和 $FeSi_2$ 之 2 成分所構成。又，Fe 全部是以矽化物 $FeSi_2$ 而存在，而元素單體的 Fe 則幾乎不存在。又，與圖 15 比較時，實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子相比較之下、Fe 的比率比較少，而由 $FeSi_2$ 而來的波峰則只能確認痕跡程度的量而已。

以 STEM 觀察的結果係示於圖 21 中。根據圖 21(a)，可觀察到多數為直徑 50~150nm 左右的約略球狀之粒子。可判斷：在未重疊的粒子內之顏色濃的部分為鐵矽化物，而顏色淡的部分為矽。又，根據圖 21(b)，可觀察到：矽部分的原子為規則配列，並可明白：相當於第 1 相之矽為結晶質。又，可明白：在奈米尺寸粒子的表面上之矽部分有厚度約 1nm 的非晶形層覆蓋著，而鐵矽化物之部分有厚度約 2nm 的非晶形層所覆蓋著。又，藉由比較圖 16 和圖 21 之 STEM 照片，可以確認 Si 和 $FeSi_2$ 之相對大小，並可明白：實施例 1-2 有關的奈米尺寸粒子之 $FeSi_2$ 係比實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子之 $FeSi_2$ 還小。

利用 HAADF-STEM 進行粒子形狀之觀察、和 EDS 分析之結果係示於圖 22、圖 23 中。根據圖 22(a)，可觀察到：粒徑約 150~250nm 左右的奈米尺寸粒子，而個別的奈米尺寸粒子為分別呈約略球狀。從圖 22(b)可明白：矽原子存在於奈米尺寸粒子之全體上；從圖 22(c)可明白：在圖 22(a)中觀察到的明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖 22(d)可明白：想像是氧化起因的氧原子僅少量地分布在奈米尺寸粒子全體上。

同樣地，根據圖 23(a)，可觀察到：粒徑約 250nm 之約略球狀的奈米尺寸粒子；從圖 23(b)可明白：矽原子存在於奈米尺寸粒子

的全體上；而從圖 23(c)可明白：在圖 23(a)中觀察到的明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖 23(d)可明白：想像是氧化起因的氧原子僅少量地分布於奈米尺寸粒子全體上。從以上之事由，可以明白奈米尺寸粒子係具有：由矽所形成的第 1 相、與由矽和鐵之化合物所形成的第 2 相接合而成的構造。

〔實施例 1-3〕

除了以按照使莫耳比成為 Si：Fe=6：1 的方式混合矽粉末和鐵粉末並乾燥而成的混合粉末做為原料粉末之外，與實施例 1-1 同樣地合成奈米尺寸粒子，並藉由 XRD 和 STEM 進行觀察。又，以和實施例 1-1 同樣的方法來構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

圖 24 為顯示實施例 1-3 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 繞射圖案。可明白：實施例 1-3 係與實施例 1-1 及 1-2 同樣是由 Si 和 $FeSi_2$ 之 2 成分所構成。又，Fe 全部是以矽化物 $FeSi_2$ 存在，而元素單體(價數 0)的 Fe 為幾乎不存在。更且，與圖 15 或圖 20、和圖 24 比較時，可以明確地確認：與比實施例 1-1 和 1-2 有關的奈米尺寸粒子相比之下，實施例 1-3 有關的奈米尺寸粒子的 Fe 存在比率較大，並有歸屬於 $FeSi_2$ 的 XRD 波峰，可明白 $FeSi_2$ 鐵矽化物的存在量是多的。

以 STEM 觀察的結果係示於圖 25、圖 26 中。可觀察到：多數為直徑 50~150nm 左右、由約略球狀的粒子為透過界面接合而成的粒子。可判斷出：在未重疊的粒子內，顏色濃的部分為鐵矽化物，而顏色淡的部分為矽。又，在矽上可觀察到有直線的影像，可明白是由複數個結晶相所構成。與圖 16 和圖 21 之 STEM 照片相比較時，可明白：顏色濃的鐵矽化物部分之量是多的。更且，從圖 25(b)及(c)可觀察到在鐵矽化物上有格子像，可明白鐵矽化物

為結晶性。

圖 26(a)為與圖 25(a)同一視野的 BF-STEM 像。另外，第 1 相(矽部分)上所存在的影(例如，以箭頭所示之處)，判斷是結晶的界面，可明白：矽不是均一的結晶，而存在著結晶方位不同的領域。圖 26(b)為單獨的奈米尺寸粒子之 STEM 像。可以觀察到：粒徑 50nm 左右的奈米尺寸粒子。可判斷出：顏色淡的部分為矽，而顏色濃的部分為 $FeSi_2$。

以 HAADF-STEM 進行粒子形狀之觀察、及 EDS 分析之結果係示於圖 27。根據圖 27(a)，可觀察到：個別的約略球狀的奈米尺寸粒子。從圖 27(b)可明白：矽原子存在於奈米尺寸粒子的全體上，從圖 27(c)可明白：在圖 27(a)觀察到的明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖 27(d)可明白：判斷為氧化起因的氧原子僅少量地分布在奈米尺寸粒子全體上。

又，圖 28 係顯示 EDS 點分析之結果。在圖 28(a)之 HAADF-STEM 像中，處所 1 為 Si 之 Ka 線；從處所 2 和處所 3 可以確認出 Si 之 Ka 線和 Fe 之 Ka 線。與圖 27 之 EDS 圖像化結果對照之下，就可明白構成接合型的奈米尺寸粒子之各成分的歸屬。

更且，圖 29 為顯示高分解能 TEM 像。可明白：在露出的外表面上，存在有厚度為 2~4nm 之非晶形層。又，在顏色濃的部分可觀察到鐵矽化物的格子像，可明白：沿著結晶面的外周之一部分上係存在著平坦的部分。

〔實施例 1-4〕

除了以按照使莫耳比成為 Si：Ti=11：1 的方式混合矽粉末和鈦粉末並予以乾燥而成的混合粉末做為原料粉末之外，與實施例 1-1 同樣地進行而合成奈米尺寸粒子，並藉由 XRD 和 STEM 來進行觀察。又，以和實施例 1-1 同樣的方法來構成鋰

離子二次電池，並測定循環特性。

圖 30 係顯示實施例 1-4 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 繞射圖案。可明白：實施例 1-4 為由 Si 和 $TiSi_2$ 之 2 成分所構成。又，Ti 全部是以矽化物 $TiSi_2$ 而存在，而元素單體(價數 0)之 Ti 則幾乎不存在。

圖 31 係顯示實施例 1-4 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 像、和 EDS 分析的結果。根據圖 31(a)，可觀察到：粒徑約 50~200nm 左右的奈米尺寸粒子，個別的奈米尺寸粒子為具有：約略球狀的大粒子、與約略半球狀的其他粒子為透過界面接合而成這樣的形狀。從圖 31(b)可明白：矽原子為存在於奈米尺寸粒子之全體上，從圖 31(c)可明白：在圖 31(a)で觀察到的明亮處上檢測出多量的鈦原子。從以上的事由，可明白奈米尺寸粒子為具有：由矽所形成的第 1 相、與由矽和鈦之化合物所形成的第 2 相接合而成的構造。又，從圖 31(d)可明白：判斷氧化為起因的氧原子僅少量地分布於奈米尺寸粒子全體上。

圖 32 係進一步地顯示 EDS 分析的結果。圖 32(a)為矽原子之 EDS 圖像，而圖 32(b)為鈦原子之 EDS 圖像，圖 32(c)為圖 32(a)和圖 32(b)重疊而成的圖。根據圖 32(c)，可明白：由矽原子構成的領域係與由鈦原子和矽原子構成的領域相接合在一起。

更進一步地，圖 33 係顯示高分解能 TEM 像。可明白：在露出的外表面上存在有厚度為 2~4nm 之非晶形層。又，在矽及鈦矽化物的一部分上可觀察到格子像，可明白：沿著結晶面的外周之一部分上存在有平坦的部分。

〔實施例 1-5〕

除了以按照使莫耳比成為 Si：Ni=12：1 的方式混合矽粉末

和鎳粉末並乾燥而成的混合粉末做為原料粉末之外，與實施例1-1同樣地進行而合成奈米尺寸粒子，並藉由XRD和STEM進行觀察。又，以和實施例1-1同樣的方法，來構成鋰離子二次電池並測定循環特性。

圖34係顯示實施例1-5有關的奈米尺寸粒子之XRD繞射圖案。可明白：實施例1-5為由Si和$NiSi_2$之2成分所構成。又，Ni全部是以矽化物$NiSi_2$而存在，元素單體(價數0)之Ni為幾乎不存在。可明白：Si和$NiSi_2$的繞射角2θ係一致的，而面間隔為差不多是一致的。

圖35(a)為BF-STEM像；而圖35(b)為同一視野之HAADF-STEM像。依照圖35，可觀察到：粒徑約75~150nm左右的奈米尺寸粒子，而個別的奈米尺寸粒子係具有：個別的約略球狀之大粒子、與約略半球狀之其他的粒子為透過界面而接合在一起這樣的形狀。

圖36係實施例1-5有閃的奈米尺寸粒子之高分解TEM像。在圖36(a)~(c)中可以見到格子像，而矽相和矽化物相的格子條紋為差不多一致，而矽化物則成為多面體形狀。又，矽相和矽化物相的邊界為直線、或曲線、或階梯狀。又，可以明白：奈米尺寸粒子的表面上係為厚度約2nm的矽之非晶形層所覆蓋。

圖37係顯示實施例1-5有關的奈米尺寸粒子之HAADF-STEM像、和EDS分析的結果。根據圖37(a)，可以觀察到：粒徑約75~150nm左右的奈米尺寸粒子。從圖37(b)可以明白：矽原子為存在於奈米尺寸粒子的全體上，從圖37(c)可明白：在圖37(a)中所觀察到的明亮處上檢測出多量的鎳原子。經由以上的事由，可明白：奈米尺寸粒子具有：由矽所形成的第1相、

與由矽和鎳之化合物所形成的第 2 相接合而成的構造。又，從圖 37(d)可明白：判斷氧化為起因的氧原子僅少量地分布於奈米尺寸粒子全體上。

〔實施例 1-6〕

除了以按照使得莫耳比成為 Si：Nd=19：1 的方式混合矽粉末和釹粉末並使之乾燥而成的混合粉末做為原料粉末之外，和實施例 1-1 同樣進行而合成奈米尺寸粒子，並藉由 XRD 和 STEM 進行觀察。又，以實施例 1-1 和同樣的方法來構成鋰離子二次電池並測定循環特性。

圖 38 為顯示實施例 1-6 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 繞射圖案。在圖 38(a)之中，無法觀察到來自 $NdSi_2$ 的波峰，而在圖 38(b)之中可觀察到來自 H_5Nd_2 的波峰，所以不能確認實施例 1-6 有金屬單體的 Nd 或 Nd 矽化物之存在，但可以明白是由結晶性的 Si 和釹氫化物 H_5Nd_2 之 2 成分所構成。

圖 39(a)為實施例 1-6 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 像；圖 39(b)為同一視野的 HAADF-STEM 像。根據圖 39，可以觀察到：粒徑約 50~200nm 左右的奈米尺寸粒子，而此等奈米尺寸粒子為約略球狀。又，奈米尺寸粒子的一部分上具有平坦的表面，然而這是釹氫化物從奈米尺寸粒子剝離的處。釹為鑭系系元素之一種，原子量大而容易被氧化的金屬。因此，判斷是由於空氣中的水分而生成氫氧化釹等，致使體積膨脹而從奈米尺寸粒子剝離。

圖 40 為高分解能 TEM 像。根據圖 40(a)，可以明白：奈米尺寸粒子的表面為由約略球面和平坦的表面所構成。在圖 40(b)之中也具有平坦的表面。此種平坦的表面係釹氫化物從奈米尺寸粒子剝離的處。更且，可以明白：在圖 40(c)之中，(a)或(b)

的約略平面狀之處上形成有顏色濃的領域。此顏色濃的領域可判斷是含有比矽原子之原子量還重的鈰原子之領域。

圖 41、圖 42 係顯示 EDS 分析的結果。根據圖 41(a)，可以觀察到：粒徑約 50~150nm 的奈米尺寸粒子，而此奈米尺寸粒子為約略球狀。從圖 41(b)可以明白：奈米尺寸粒子上存在有矽原子；從圖 41(c)可以明白：在圖 41(a)中觀察到的明亮處上檢測出多量的鈰原子。又，從圖 41(d)的奈米尺寸粒子全體上，檢測出微量的氧原子。然而，實施例 1-6 有關的奈米尺寸粒子中的氫氧化鈰，一邊與漿料中的水起反應而產生氫氣體，一邊進行氧化而從矽的粒子剝離。因此，就會變成不能充分地擔任緩和因隨著矽之鋰吸留、脫離而來的體積歪曲、使導電率向上提昇的角色，做為活性物質的功能降低。

根據圖 42(a)，可以觀察到：粒徑約 140nm 的奈米尺寸粒子，而此奈米尺寸粒子為約略球狀。又，在奈米尺寸粒子的一部分上具有平坦的表面，然而這是鈰氫化物從奈米尺寸粒子剝離的處。從圖 42(b)可以明白：在圖 42(a)中暗的領域上存在有矽原子；而從圖 42(c)可以明白：在圖 42(a)で觀察到的明亮處上檢測出多量的鈰原子。又，從圖 42(d)可以明白：氧化的起因之氧僅少量地分布在奈米尺寸粒子全體上。

〔實施例 1-7〕

使用在實施例 1-1 所製作的奈米尺寸粒子。除了以磨碎機((股)奈良機械製作所製、MIRALO)，將奈米尺寸粒子、和碳奈米角(NEC(股)製、平均粒徑 80nm)以奈米尺寸粒子：CNH=7：3(重量比)之比例予以精密混合之後，以精密混合品 65 重量份和乙炔黑 28 重量份的比率投入混合機中以外，以和實施例 1-1 同樣的方法構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

〔實施例 1-8〕

除了以按照使莫耳比成為 Si：Fe：P=139：3：1 的方式混合矽粉末、鐵粉末和矽石粉末並使之乾燥而成的混合粉末做為原料粉末以外，以和實施例 1-1 同樣的方法合成奈米尺寸粒子，以和實施例 1-1 同樣的方法構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

〔實施例 1-9、10〕

實施例 1-9 為按照使得莫耳比成為 Si：Fe：O=38：1：6 的方式混合矽粉末、鐵粉末和矽石(SiO_2)粉末，以和實施例 1-1 同樣的方法合成奈米尺寸粒子，以和實施例 1-1 同樣的方法構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。實施例 1-10 為按照使得莫耳比成為 Si：Fe：O：P=139：3：24：1 的方式混合矽粉末、鐵粉末、矽石粉末和磷粉末，以和實施例 1-1 同樣的方法合成奈米尺寸粒子，以和實施例 1-1 同樣的方法構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

〔比較例 1-1〕

使用平均粒徑 60nm 的矽奈米粒子(Hefei Kai'er NanoTech 製)來代替奈米尺寸粒子，以和實施例 1-1 同樣的方法構成鋰離子二次電池，並測定循環特性測定。

〔比較例 1-2〕

使用平均粒徑 5μm 的矽粒子(SIE23PB、高純度化學研究所製)來代替奈米尺寸粒子，以和實施例 1-1 同樣的方法構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

(奈米尺寸粒子之評價)

將在實施例 1-1~1-6、比較例 1-1~1-2 所作成的 Si 系奈米尺寸粒子之中，以和實施例 1-1 同樣的方法，以 63.7MPa 壓縮

粉體粒子的條件下測定而得之粉體導電率示於表 1 中。

該表顯示：實施例 1-1~1-6 的粉體導電率為 4×10^{-8}〔S/cm〕以上，而比較例 1-1~1-2 的粉體導電率為 4×10^{-8}[S/cm]以下。另外，比較例 1-1~1-2 的測定界限為 1×10^{-8}[S/cm]以下。當粉體導電率高時，則可以減少導電助劑之摻混量，可以提高電極的每單位體積的容量，並且有利於高速率特性。

[表 1]

	實施例 1-1	實施例 1-2	實施例 1-3	實施例 1-4	實施例 1-5	實施例 1-6	比較例 1-1	比較例 1-2
負極活性物質	Si：Fe =23：2	Si：Fe =38：1	Si：Fe =6：1	Si：Ti =11：1	Si：Ni =12：1	Si：Nd =19：1	Si(60nm)	Si(5μm)
粉體導電率〔S/cm〕	3.33×10^{-7}	1.46×10^{-6}	1.18×10^{-7}	1.26×10^{-7}	5.06×10^{-7}	7.03×10^{-8}	$<1.00\times10^{-8}$	$<1.00\times10^{-8}$

又，實施例 1-1~1-7、比較例 1-1~1-2 之個別的電池之循環次數和放電容量的曲線圖係如圖 43 和圖 44 所示。又，實施例 1-1~1-7、比較例 1-1~1-2 之放電容量和容量維持率係示於表 2 中。表 2 中的數值係分別為 3 個電池之平均值。

[表 2]

	實施例 1-1	實施例 1-2	實施例 1-3	實施例 1-4	實施例 1-5	實施例 1-6	實施例 1-7	比較例 1-1	比較例 1-2
負極活性物質	Si：Fe =23：2	Si：Fe =38：1	Si：Fe =6：1	Si：Ti =11：1	Si：Ni =12：1	Si：Nd =19：1	Si：Fe =23：2 (有 CNH)	Si (60nm)	Si (5μm)
初期放電容量 ($mAhg^{-1}$)	2200	3000	1800	2950	2500	1800	2450	620	800
循環 50 次後放電容量 ($mAhg^{-1}$)	1120	1440	950	1440	1280	670	1500	170	130
循環 50 次後容量維持率 (%)	51	48	53	49	51	37	61	27	16

如表 2 所示，實施例 1-1~1-6 的初期放電容量係高於比較例 1-1、1-2。這是因為只以矽形成的比較例 1-1 和 1-2 的導電性低，致使多數的矽皆不能使用、放電容量一直變小；另一方面，實施例 1-1~1-5 的奈米尺寸粒子由於個別的奈米尺寸粒子與金屬矽化物相接合的緣故，因而導電性高、矽的利用率變高，且放電容量變大。

如表 2 所示，可明白：循環 50 次後的容量維持率，在實施例 1-1 為 51%，相對於此，比較例 1-1 則減低到 27%為止。實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子，與矽奈米粒子相比之下，容量之減低已受到抑制、且循環特性良好。

又，比較實施例 1-1 和實施例 1-7 時，可以明白：因添加碳奈米角而使得初期放電容量變高，而循環 50 次後的容量維持率也向上提昇。

又，含有鈸的實施例 1-6 的初期放電容量，雖然是與含有鐵的實施例 1-3 相同程度，然而因充放電而引起的放電容量之減低程度大。判斷這是因為：在電極之製造階段或充放電時，如圖 39 至圖 42 所觀察到的一樣，奈米尺寸粒子中一部分的氫化鈸為從矽粒子剝離的原因所導致的。含有鈸的負極活性物質之此種特徵係由於和水反應而容易形成安定的氫氧化物所引起的，只要在保管時避免吸溼，而在電極之製造階段擔憂吸溼而使用 N-甲基-2-吡咯烷酮等之非水系漿料的話，就可以抑制從矽粒子剝離。含有鈸的活性物質之此種性質係為鑭、鐠等之鑭系元素的共同特徵。

更且，比較表 1 和表 2 時，可以明白：在具有粉體導電率為 4.0×10^{-8}[S/cm]以上的值之條件下，初期放電容量及循環特性皆是良好的。

又，實施例 1-2、實施例 1-8~1-10 之個別的電池之放電容量和容量維持率為如表 3 所示。在表 3 中的數值分別為 3 個電池之平均值。

[表 3]

	實施例 1-2	實施例 1-8	實施例 1-9	實施例 1-10
負極活性物質	Si：Fe =38：1	Si：Fe：P =139：3：1	Si：Fe：O =38：1：6	Si：Fe：O：P =139：3：24：1
初期放電容量 ($mAhg^{-1}$)	3000	3000	2200	2200
循環 50 次後容量維持率(%)	48	51	53	54

從表 3 可以明白：與實施例 1-2 相比之下，實施例 1-8 的初期放電容量為相同程度，然而容量維持率是向上提昇的。實施例 1-8，因添加磷以致粉體導電率為比實施例 1-2 約上昇 50%。又，可以明白：實施例 1-9 的初期放電容量係與實施例 1-1 相同程度，然而容量維持率是向上提昇的。實施例 1-9，雖然被認為：存在著與實施例 1-1 相同程度之能吸留鋰的矽場所，然而因氧的存在而使隨著矽之體積變化而來的歪曲得以被緩和，而且容量維持率向上提昇。更且，可以明白：實施例 1-10 因添加磷而使得粉體導電率上昇、容量維持率更進一步地向上提昇。

(奈米尺寸粒子形成過程之考察)

另外，在實施例 1-1 中，雖然以矽和鐵之 2 元系來製作奈米尺寸粒子，然而本發明之奈米尺寸粒子不僅限於矽和鐵之 2 元系。例如，即使在如圖 45 所示的 Co(鈷)和 Si(矽)的 2 元系狀態圖之中，因為當將 mole Si/(Co＋Si)=0.92 之電漿予以冷卻時，$CoSi_2$和 Si 就會析出，所以可得到 $CoSi_2$和 Si 為透過界面

而接合的奈米尺寸粒子。圖 45 中的粗線為顯示 mole Si/(Co＋Si)=0.92 的線。

同樣地，在如圖 46 所示的 Fe(鐵)和 Sn(錫)之 2 元系狀態圖中，因為當將 mole Sn/(Fe＋Sn)=0.92 的電漿予以冷卻時，$FeSn_2$ 和 Sn 就會析出，所以推測可得到 $FeSn_2$ 和 Sn 為透過界面而接合的奈米尺寸粒子。圖 46 中的粗線為顯示 mole Sn/(Fe＋Sn)=0.92 的線。Fe 和 Sn 之 2 元系中的 Sn 具有做為吸留、脫離鋰之活性物質的作用。

電化學上能夠吸留、脫離鋰的元素 A，舉例來說，例如其可以是 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 等，然而從容量之觀點來看，Si 為特別的優良。Si 即使是在元素 D 與從 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 中所選擇的任意組合之中，也是可得到同樣的 2 元系狀態圖，可得側由 $DA_x(1<x\leqq 3)$構成的化合物。因而，認為：在以上的元素 A 和元素 D 的組合之中，亦可得到具有第 2 相和第 1 相為透過界面而接合的構成之奈米尺寸粒子。

考察具有第 4 相的奈米尺寸粒子之形成過程。圖 47 為鈷和鐵之 2 元系狀態圖。當鈷粉末和鐵粉末之混合粉末從電漿冷卻時，會析出：鈷單體和鐵鈷固熔體、鐵單體和鐵鈷固熔體、或鐵鈷固熔體。從而，當含有矽、鐵和鈷的電漿冷卻時，可形成 $FeSi_2$ 和 $CoSi_2$ 和 Si 為透過而接合之奈米尺寸粒子。此時，依矽、鐵和鈷之含有量而定，在奈米尺寸粒子內會析出鐵鈷固熔體。

〔實施例 2-1〕

(奈米尺寸粒子之製作)

使用圖 4 的裝置，將以按照使得莫耳比成為 Si：Cu=3：1 的方式混合矽粉末和銅粉末、並使之乾燥而成的混合粉末做為原料粉末，以載體氣體連續地供給至在反應室內產生的 Ar 氣體之電漿中，而製造成矽和銅的奈米尺寸粒子。

更詳細而言，即以如下述的方法製造而得。以真空泵將反應室內予以排氣之後，導入 Ar 氣體而形成大氣壓。反復此排氣和 Ar 氣體導入共 3 次，將反應容器內所殘留的空氣予以排氣。然後，將 Ar 氣體以 13L/min 的流量做為電漿氣體導入反應容器內，在高頻線圈施加交流電壓，藉由高頻電磁場(周波數 4MHz)以使產生高頻電漿。此時的平板電力為 20kW。供給原料粉末的載體氣體係使用流速為 1.0L/min 之 Ar 氣體。反應終了後，實施 12 小時以上的慢氧化處理之後，以過濾器回收所得到的微粉末。

然後，在大氣下，藉由進行 250℃、1 小時的加熱以使奈米尺寸粒子氧化。

(奈米尺寸粒子之構成之評價)

藉由利用使用 CuKα 線的粉末 X 線繞射裝置(理學製、RINT-UltimaIII)來鑑別奈米尺寸粒子。圖 48 為實施例 2-1 有關的奈米尺寸粒子在氧化處理前的 X 線繞射(XRD)圖案。可以明白：實施例 2-1 有關的奈米尺寸粒子為具有結晶性的 Si。又，可以明白：元素單體(價數 0)的 Cu 不存在。

奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察係使用穿透式電子顯微鏡(日立高科技製、H-9000 UHR)來進行的。氧化處理前的奈米尺寸粒子之 TEM 照片為如圖 49(a)~(c)所示。從圖 49(a)~(c)可以觀察到：粒徑約 50~120nm 左右的奈米尺寸粒子，其為分別接合二個球狀粒子的形狀。可以判斷出：顏色濃的部分為 Cu 和 Si 的化合物，顏色淡的處為 Si。

又，氧化處理後的奈米尺寸粒子之 TEM 照片為如圖 50 所示。可以觀察到：粒徑 50~150nm 左右的奈米尺寸粒子，其分別接合有二個球狀粒子。氧化品由於氧的侵入而從約略球狀變形為細長形。又，在粒子內所觀察到黑影狀物推測應該是 Cu 或氧擴散在 Si 中而產生體積膨脹。由於進行氧化而讓 Cu_3Si、SiO、或 CuO 在 Si 內部擴散，致使 Si-Si 鍵減少、並使得與 Li 鍵結的 Si 場所減少，因而具有得以抑制膨脹、及賦與循環特性的效果。

圖 51(a)、(b)為實施例 2-1 有關的奈米尺寸粒子在氧化處理前(As-syn)、和在氧化處理後(Ox)的 X 線繞射(XRD)圖案。經由 XRD 分析的結果可以明白：因氧化而發熱的試樣的 Si 和 Cu_3Si 之強度減低、而 CuO 增加。配合 TEM 觀察的結果進行推測時，可以推測：應該是由於氧化使得氧侵入約略球狀的粒子內部，致使生成 CuO 而在 Si 內部向長軸方向擴散、進而變化成細長的形狀。

從以上的分析結果可以明白：實施例 2-1 有關的在氧化前之奈米尺寸粒子為約略球狀的 Cu_3Si 之第 7 相 55、和約略球狀的 Si 之第 6 相 53 為透過界面而接合在一起。

(粉體導電率之評價)

為了評價粉體狀態中的電子傳導性，因而使用三菱化學製的粉體電阻測定系統 MCP-PD51 來進行粉體導電率之評價。導電率為從以任意壓力壓縮試樣粉體時之電阻值所求得。後述的表 4 之數據為以 63.7MPa 壓縮試樣粉體進行測定時之值。

(奈米尺寸粒子之循環特性之評價)

(i)負極漿料之調製

使用實施例 2-1 有關的奈米尺寸粒子。以奈米尺寸粒子

45.5 重量份、和乙炔黑(平均粒徑 35nm、電氣化學工業股份有限公司製、粉狀品)47.5 重量份的比率投入混合機中。更進一步地以做為結合劑的苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)40wt%之乳化液(日本瑞恩(股)製、BM400B)：換算成固體成分 5 重量份、做為調整漿料黏度用之增黏劑的羧甲基纖維素鈉(戴西爾化學工業(股)製、＃2200)1wt%溶液：換算成固體成分 10 重量份的比例，進行混合而製作成漿料。

(ii)負極之製作

使用自動塗敷裝置之刮刀，將所調製的漿料以 15μm 之厚度塗布在厚度 10μm 的集電體用電解銅箔(古河電氣工業(股)製、NC-WS)上，並於 70℃使它乾燥之後，藉由利用壓製機經由調厚工程而製造成鋰離子二次電池用負極。

(iii)特性評價

使用鋰離子二次電池用負極、1mol/L 的由含 $LiPF_6$ 之碳酸亞乙酯和碳酸二乙酯的混合溶液構成之電解液、及金屬 Li 箔對極來構成鋰二次電池，並調查充放電特性。特性之評價為藉由測定初次放電容量及循環 50 次充電・放電後的放電容量，並算出放電容量之減低率來進行的。放電容量係以矽化物、對於鋰之吸留・釋放有效的活性物質 Si 之總重量為基準而算出的。首先，在 25℃環境下，以定電流定電壓條件進行充電直到電流值成為 0.1C、電壓值成為 0.02V 為止，在電流值為低於 0.05C 的時點停止充電。接著，以電流值 0.1C 的條件進行放電，直到對金屬 Li 之電壓成為 1.5V 為止，以測定 0.1C 初期放電容量。另外，所謂 1C 係指以 1 小時可完全充滿電的電流值。又，充電和放電均是在 25℃環境下進行。接著，以 0.1C 之充放電速度，反復上述充放電循環 50 次。以百分率求出：相對於 0.1C 初期放電容量而言，

反復充放電循環 50 次時之放電容量的比例，當做循環 50 次後放電容量維持率。

〔實施例 2-2〕

除了以按照使得莫耳比成為 Si：Fe：Cu=24：1：6 的方式混合矽粉末、鐵粉末和銅粉末、並使之乾燥而成的混合粉末做為原料粉末以外，以和實施例 2-1 同樣地進行而合成奈米尺寸粒子，並藉由利用 XRD 和 STEM 來進行觀察。又，以和實施例 2-1 同樣的方法(除氧化處理步驟外)來構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

圖 52 為實施例 2-2 有關的奈米尺寸粒子之 X 線繞射(XRD)圖案。可以明白：實施例 2-2 有關的奈米尺寸粒子為具有結晶性的 Si、Cu_3Si 和 $FeSi_2$。

使用掃描穿透式電子顯微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)來進行奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察。實施例 2-2 有關的奈米尺寸粒子之 STEM 照片為如圖 53(a)~(b)所示。圖 53(a)為 BF-STEM(明視野掃描穿透式電子顯微鏡(Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy))像。圖 53(b)為藉由利用 HAADF- STEM(高角度散射暗視野-掃描穿透式電子顯微鏡法(High-Angle-Annular-Dark-Field-Scanning-Transmission-Electron-Microscopy))而得之 STEM 照片。可以觀察到：粒徑約 50~600nm 左右的奈米尺寸粒子。在圖 53(a)之中，可以判斷出：顏色濃的部分為 Cu 和 Si 的化合物、或 Fe 和 Si 的化合物，而顏色淡的處為 Si。

使用掃描穿透式電子顯微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)來進行奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察和組成分析，並藉由利用 HAADF-STEM 來進行粒子形狀之觀察、和 EDS(能量分散型

X線分析(Energy Dispersive Spectroscopy))分析。根據圖54(a)可以觀察到：粒徑約600nm的奈米尺寸粒子，而從圖54(b)可以明白：矽原子為存在於奈米尺寸粒子之全體上，而從圖54(c)可以明白：在圖54(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖54(d)可以明白：圖54(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的銅原子。另外，在圖54(d)在進行觀察時，將自保持試樣的TEM篩網而來的背景(background)放大來進行觀察。從圖54(e)可以明白：判斷為氧化起因的氧原子分布於奈米尺寸粒子全體上。

根據圖55(a)可以觀察到：粒徑約600nm的奈米尺寸粒子從圖55(b)可以明白：矽原子為存在於奈米尺寸粒子的全體上，從圖55(c)可以明白：圖55(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖55(d)可以明白：圖55(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的銅原子。另外，在圖55(d)在進行觀察時，將自保持試樣的TEM篩網而來的背景(background)放大來進行觀察。從圖55(e)可以明白：判斷為氧化起因的氧原子分布於奈米尺寸粒子全體上。

又，實施例2-2有關的奈米尺寸粒子之TEM照片為如圖56所示。可以觀察到：Si、$FeSi_2$和Cu_3Si(或$Cu_{19}Si_6$)所構成的奈米尺寸粒子，並可以確認：在粒子的周圍上有非晶形層。

從以上的事由，可以明白實施例2-2有關的奈米尺寸粒子係具有：由矽所形成的第6相為與由Cu_3Si所形成的第7相相接合、與由$FeSi_2$構成的第9相相接合、並包含由$FeSi_2$構成的第10相之構造。

〔實施例2-3〕

除了以按照使得莫耳比成為Si：Fe：Sn=37：1：4的方式

混合矽粉末和鐵粉末和銅粉末、並使之乾燥而成的混合粉末做為原料粉末以外，以和實施例 2-1 同樣地進行而合成奈米尺寸粒子，並藉由利用 XRD 和 STEM 來進行觀察。又，以和實施例 2-1 同樣的方法(除氧化處理工程外)來構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

圖 57 為實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子之 X 線繞射(XRD)圖案。可以明白：實施例 2-2 有關的奈米尺寸粒子為具有結晶性的 Si 和 Cu_3Si 和 $FeSi_2$。另外，和圖 52 比較時，可以明白：Cu_3Si 和 $FeSi_2$ 的波峰強度降低。

實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子的 STEM 照片為如圖 58(a)~(b)所示。可以觀察到：粒徑約 50~120nm 左右的奈米尺寸粒子。在圖 58(a)之中，可以判斷出：顏色濃的部分為 Cu 和 Si 的化合物、或 Fe 和 Si 的化合物，而顏色淡的處為 Si。

又，實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子之 STEM 照片為如圖 59(a)~(c)所示。可以觀察到：粒徑約 50~150nm 左右的奈米尺寸粒子。在圖 59(a)~(c)之中，粒子內具有筋狀的相(Cu_3Si)和橢圓狀的相($FeSi_2$)。

根據圖 60(a)可以觀察到：粒徑約 200nm 的奈米尺寸粒子而從圖 60(b)可以明白：矽原子為存在於奈米尺寸粒子之全體上，從圖 60(c)可以明白：在圖 60(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖 60(d)可以明白：圖 60(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的銅原子。另外，在圖 60(d)中在進行觀察時，將自保持試樣的 TEM 篩網而來的背景(background)放大來進行觀察。從圖 60(e)可以明白：判斷為氧化起因的氧原子係分布於奈米尺寸粒子全體上。

根據圖 61(a)可以觀察到：粒徑約 150nm 的奈米尺寸粒子，

從圖 61(b)可以明白：矽原子為存在於奈米尺寸粒子的全體上，從圖 61(c)可以明白：在圖 61(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖 61(d)可以明白：圖 61(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的銅原子。另外，在圖 61(d)中可以判斷出：自進行觀察時保持試樣的 TEM 篩網而來的背景(background)擴大了。從圖 61(e)可以明白：判斷為氧化起因的氧原子分布於奈米尺寸粒子全體上。。

根據圖 62(a)可以觀察到：粒徑約 200nm 的奈米尺寸粒子，從圖 62(b)可以明白：矽原子為存在於奈米尺寸粒子的全體上，從圖 62(c)可以明白：在圖 62(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖 62(d)可以明白：在圖 62(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的銅原子。另外，在圖 62(d)在進行觀察時，將自保持試樣的 TEM 篩網而來的背景(background)放大來進行觀察。從圖 62(e)可以明白：判斷為氧化起因的氧原子分布於奈米尺寸粒子全體上。從圖 62 可以明白：奈米尺寸粒子中的筋狀之相為 Cu_3Si，除此之外的稍微明亮的相為 $FeSi_2$。

圖 63 為更進一步地顯示 EDS 分析結果的圖。圖 63(a)為 Cu、Fe 和 Si 之 EDS 圖像、及與它重疊的圖；圖 63(b)為在同一視野的 HAADF-STEM 像。根據圖 63(a)可以明白：由矽原子構成的領域、與由 Cu_3Si 構成的領域或 $FeSi_2$ 構成的領域相接合在一起。

圖 64 為顯示奈米尺寸粒子中的第 1~第 3 處之 EDS 分析結果的圖。在第 1 處可以觀察到：Si、Cu 和 O、及少量的 Fe。在第 2 處可以觀察到：Si、Cu、及少量的 Fe，而 O 則無法觀察到。在第 3 處可以觀察到：Si、Cu、O、及少量的 Fe。可以明白：第 2 處的粒子係未氧化的。另外，在進行觀察時，將自保持試

樣的 TEM 篩網而來的背景(background)放大來進行觀察。

從以上的事由，可以明白實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子係具有：由矽所形成的第 6 相、與由 Cu_3Si 所形成的第 7 相相接合、與由 $FeSi_2$ 所構成的第 9 相相接合、並包含由 $FeSi_2$ 構成的第 10 相之構造。

〔實施例 2-4〕

使用實施例 2-1 有關的奈米尺寸粒子。將奈米尺寸粒子、和碳奈米角(NEC(股)製、平均粒徑 80nm)，以奈米尺寸粒子：CNH=7：3(重量比)的比例，以磨碎機((股)奈良機械製作所製之 MIRALO)予以精密混合之後，以精密混合品 65 重量份和乙炔黑 28 重量份的比率投入混合機中。更進一步地，將和實施例 2-1 相同的結合材和增黏劑，以和實施例 2-1 相同的比例、相同的方法予以混合而製作成漿料。以和實施例 2-1 同樣的方法來構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

〔比較例 2-1〕

使用平均粒徑 60nm 的矽奈米粒子(Hefei Kai'er NanoTech 製)來代替奈米尺寸粒子，以和實施例 2-1 同樣的方法來構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

〔比較例 2-2〕

使用平均粒徑 5μm 的矽奈米粒子(SIE23PB、高純度化學研究所製)來代替奈米尺寸粒子，以和實施例 2-1 同樣的方法來構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

(奈米尺寸粒子之評價)

在實施例 2-1~2-3、比較例 2-1~2-2 所作成的 Si 系奈米尺寸粒子之中，將以和實施例 2-1 同樣的方法，以 63.7MPa 壓縮粉體粒子的條件測定而得的粉體導電率示於表 4。

實施例 2-1~2-3 顯示粉體導電率為 4×10^{-8}〔S/cm〕以上，比較例 2-1~2-2 顯示粉體導電率為 4×10^{-8}〔S/cm〕以下。另外，比較例 2-1~2-2 的測定限界為 1×10^{-8}〔S/cm〕以下。粉體導電率高時，則可以減少導電助劑的摻混量，並可以提高電極的每單位體積之容量，同時有利於高速率特性。

[表 4]

	實施例 2-1	實施例 2-2	實施例 2-3	比較例 2-1	比較例 2-2
負極活性物質	Si：Cu=3：1	Si：Fe：Cu =24：1：6	Si：Fe：Sn =37：1：4	Si(60nm)	Si(5μm)
粉體導電率〔S/cm〕	1.32×10^{-6}	1.69×10^{-6}	1.85×10^{-6}	$<1.00\times10^{-8}$	$<1.00\times10^{-8}$

又，實施例 2-1~2-4、比較例 2-1~2-2 之個別的電池之循環次數和放電容量之曲線圖為如圖 65 所示。又，實施例 2-1~2-4、比較例 2-1~2-2 的放電容量和容量維持率為如表 5 所示。

[表 5]

	實施例 2-1	實施例 2-2	實施例 2-3	實施例 2-4	比較例 2-1	比較例 2-2
負極活性物質	Si：Cu=3：1	Si：Fe：Cu =24：1：6	Si：Fe：Sn =37：1：4	Si：Cu=3：1 (有 CNH)	Si(60nm)	Si(5μm)
初期放電容量 ($mAhg^{-1}$)	1250	1700	1960	1400	620	800
循環 50 次後放電容量($mAhg^{-1}$)	690	920	1020	870	170	130
循環 50 次後容量維持率(%)	55	54	52	62	27	16

如表 5 所示，實施例 2-1~2-3 的初期放電容量係高於比較例 2-1、2-2。這是因為只以矽所形成的比較例 2-1 和 2-2 的導電性低，致使多數的矽皆不能使用、放電容量一直變小；另一方面，可以明白：實施例 2-1~2-3 的奈米尺寸粒子，由於個別的奈米尺寸粒子上接合有銅矽化物或鐵矽化物，因而導電性變

高、矽的利用率變高、放電容量亦變大。

如表 5 所示的循環 50 次後容量維持率，在實施例 2-1 為 55%，相對於此，在比較例 2-1 則減低至 27%。可以明白：與矽奈米粒子相比之下，實施例 2-1 有關的奈米尺寸粒子較能抑制容量減，並且循環特性是比較良好的。

又，比較實施例 2-1 和實施例 2-4 時，可以明白：由於添加碳奈米角，因而初期放電容量變高、且循環 50 次後容量維持率也向上提昇。

(奈米尺寸粒子之形成過程之考察)

考察實施例 2-1 有關的奈米尺寸粒子的形成過程。圖 66 為銅和矽之 2 元系狀態圖。由於依照使莫耳比成為 Si：Cu=3：1 的方式混合矽粉末和銅粉末，所以在原料粉末中的比例就成為 mole Si/(Cu＋Si)=0.75。圖 66 中的粗線為顯示 mole Si/(Cu＋Si)=0.75 的線。由於藉由高頻線圈所生成的電漿為相當於 1 萬 K，遠遠超過狀態圖的溫度範圍，因而可得到銅原子和矽原子均一地混合的電漿。當電漿冷卻時，在從電漿轉變成氣體、從氣體轉變成液體的變化過程中成長出球狀的液滴，而析出銅矽化物 $Cu_{19}Si_6$(或 Cu_3Si)和 Si 之兩者。從而，當矽和銅之電漿冷卻時，會形成具有 $Cu_{19}Si_6$(或 Cu_3Si)和 Si 的奈米尺寸粒子。可以判斷：此時二個粒子將依照使得自由能成為最小的方式、並使得矽化物 $Cu_{19}Si_6$(或 Cu_3Si)、和 Si 的表面積皆成為最小的方式來決定相接合的形狀。

另外，在實施例 2-1 之中，以矽和銅的 2 元系來製作奈米尺寸粒子，然而本發明的奈米尺寸粒子也未僅限於矽和銅之 2 元系而已。例如，在圖 67 所示的錫(Sn)和銅(Cu)的 2 元系狀態圖之中，因為當 mole Sn/(Cu＋Sn)=0.75 的電漿冷卻時，就析出

Cu_3Sn 和 Sn，所以推測可得到 Cu_3Sn 的粒子和 Sn 的粒子相接合的奈米尺寸粒子。圖 67 中的粗線為顯示 mole Sn/(Cu＋Sn)=0.75 的線。

又，在圖 68 所示的矽(Si)和銀(Ag)的 2 元系狀態圖之中，當 mole Si/(Ag＋Si)=0.75 的電漿冷卻時會析出 Si 和 Ag。由於 Si 和 Ag 的親和性低，所以推測可以得到：Si 的粒子和 Ag 的粒子依照使得 Si 和 Ag 相互接觸的表面積成為最小的方式接合而成的奈米尺寸粒子。圖 68 中的粗線為顯示 mole Si/(Ag＋Si)=0.75 的線。

除了使用 Si 做為元素 A，使用 Cu 做為元素 M 的情況以外，即使在使用從 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 選出之元素 A、使用從 Cu、Ag 及 Au 選出之元素 M 的組合之中，亦可得到由 MA_x($x \leqq 1$、$3 < x$)構成的化合物、或者元素 A 和元素 M 不能形成化合物而得到元素 M 的單體或固熔體的第 7 相。從而，可以判斷出：在以上的元素 A 和元素 M 的組合之中，可得到具有第 6 相和第 7 相之兩者皆露出於外表面上、而第 6 相和第 7 相接合的構成之奈米尺寸粒子。

考察第 3 實施形態有關的奈米尺寸粒子 61 的形成過程。圖 69 為鐵(Fe)和矽(Si)之 2 元系狀態圖。因為藉由高頻線圈所生成的電漿為相當於 1 萬 K，遠遠超過狀態圖的溫度範圍，因而可以得到鐵原子和矽原子均一地混合而成的電漿。當電漿冷卻時，經由氣體、液體而析出 $FeSi_2$ 和 Si。從而，經由矽和鐵的液滴，表面張力成為決定因素，所以就形成如圖 5 所示這樣的由 $FeSi_2$ 和 Si 透過界面接合而成的奈米尺寸粒子之形狀。

又，圖 70 為銅(Cu)和鐵(Fe)之 2 元系狀態圖。當含有銅和鐵和的電漿冷卻時，銅和鐵不能形成固熔體而析出銅和鐵。從

而，在奈米尺寸粒子 61 中就不會析出鐵和銅的固熔體。

本發明的奈米尺寸粒子不是僅限於矽和鐵之 2 元系而已。例如，即使是在如圖 45 所示的 Co(鈷)和 Si(矽)的 2 元系狀態圖之中，因為當電漿冷卻時會析出 $CoSi_2$ 和 Si，所以推測得到由 $CoSi_2$ 和 Si 透過界面而接合的奈米尺寸粒子。

除了使用 Si 做為元素 A、使用 Fe 做為元素 D 的情況以外，即使在元素 D 為從 Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 中選出的組合之中，也是可得到和 Fe-Si 同樣的 2 元系狀態圖，並可得到由 $DA_x(1<x\leqq 3)$構成的化合物。從而，可以判斷：在以上的元素 A 和元素 D 的組合之中，可以得到具有第 9 相和第 6 相為透過界面而接合的構成之奈米尺寸粒子。但是，會有如 Si-Nd 這樣地容易與水起反應而在空氣中欠缺安定性的情況，可以因應處理的環境而選擇。

如以上這樣地，將由元素 A 的粉末、元素 M 的粉末、和元素 D 的粉末予以混合而成的原料粉末供給至奈米尺寸粒子製造裝置時，乃生成含有元素 A、元素 M 和元素 D 的電漿。當此種電漿冷卻時，生成由元素 A 構成的第 6 相、元素 A 和元素 M 的化合物等之球狀的第 7 相、及元素 A 和元素 D 之化合物的第 9 相，而可得到具有第 6 相和第 7 相為透過界面而接合、第 9 相和第 6 相為透過界面而接合的構成之奈米尺寸粒子。

更且，進一步地考察第 3 實施形態有關的具有第 11 相 75 之奈米尺寸粒子 73 的形成過程。從如圖 45 所示的 Co(鈷)和 Si(矽)之 2 元系狀態圖推測可以得到 $CoSi_2$ 和 Si 為透過界面而接合的奈米尺寸粒子。

圖 47 為鈷和鐵之 2 元系狀態圖。當將鈷粉末和鐵粉末的

混合粉末從電漿冷卻時，則析出鈷單體和鐵鈷固熔體、鐵單體和鐵鈷固熔體、或只析出鐵鈷固熔體。從而，含有矽、鐵和鈷的電漿冷卻時，形成具有 $FeSi_2$、$CoSi_2$ 和 Si 的奈米尺寸粒子。可以判斷：此時 $FeSi_2$ 和 Si 相接合，而 $CoSi_2$ 與 Si 接合。更且，依矽、鐵和鈷的含有量而定，有時在奈米尺寸粒子內會有鐵鈷固熔體析出。

如以上這樣地，將由元素 A 的粉末、元素 M 的粉末、元素 D 的粉末、元素 D′的粉末混合而成之原料粉末供給至奈米尺寸粒子製造裝置時，生成含有元素 A、元素 M、元素 D 和元素 D′的電漿。當此種電漿冷卻時，生成由元素 A 構成的第 6 相、元素 A 和元素 M 的化合物等之第 7 相、元素 A 和元素 D 的化合物之第 9 相、元素 A 和元素 D′的化合物之第 11 相，而可得到具有第 6 相和第 7 相接合、第 9 相和第 6 相接合、第 11 相和第 6 相接合的構成之奈米尺寸粒子。

〔實施例 3-1〕

(奈米尺寸粒子之製作)

使用如圖 4 之裝置，將以按照使得莫耳比成為 Si：Fe：Sn=12：1：12 的方式混合矽粉末、鐵粉末和錫粉末、並使之乾燥而成的混合粉末做為原料粉末，以載體氣體連續地供給至在反應室內產生的 Ar-H_2 混合氣體之電漿中，而製造成矽和銅的奈米尺寸粒子。

更詳細而言，即以如下述的方法製造而得。以真空泵將反應室內予以排氣之後，導入 Ar 氣體而成大氣壓。反復此排氣和 Ar 氣體導入共 3 次，將反應容器內所殘留的空氣予以排氣。然後，將 Ar-H_2 混合氣體以 13L/min 的流量導入反應容器內，在高頻線圈施加交流電壓，藉由高頻電磁場(周波數 4MHz)以使

產生高頻電漿。此時的極板電力為 20kW。供給原料粉末的載體氣體係使用流速為 1.0L/min 之 Ar 氣體。反應終了後，實施 12 小時以上的慢氧化處理之後，以過濾器回收所得到的微粉末。

(奈米尺寸粒子之構成之評價)

藉由利用使用 CuKα 線的粉末 X 線繞射裝置(理學製、RINT-UltimaIII)來鑑別奈米尺寸粒子。圖 71 為實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子之 X 線繞射(XRD)圖案。可以明白：實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子為具有結晶性的 Si 和 Sn。

使用掃描穿透式電子顯微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)進行奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察。實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子的 STEM 照片為如圖 72(a)~(b)所示。圖 72(a)為 BF-STEM(明視野掃描穿透式電子顯微鏡(Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy))像。圖 72(b)為藉由利用 HAADF-STEM(高角度散射暗視野-掃描穿透式電子顯微鏡法(High-Angle-Annular-Dark-Field-Scanning-Transmission-Electron-Microscopy))的 STEM 照片。從圖 72(a)~(b)可以觀察到：粒徑約 50~200nm 左右的奈米尺寸粒子，分別呈約略球狀的二個粒子接合而成的形狀。可以判斷出：在(a)中顏色濃的部分為 Sn，而顏色淡的處為 Si。

又，奈米尺寸粒子的 STEM 照片為如圖 73 所示。可以觀察到：粒徑 70~130nm 左右的奈米尺寸粒子，分別呈約略球狀的二個粒子為接合在一起。可以判斷出：白色的處為 Sn 而顏色濃的處為 Si。

使用掃描穿透式電子顯微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)來進行奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察和組成分析，藉由利用

HAADF-STEM 來進行粒子形狀之觀察、和 EDS 分析(能量分散型 X 線分析(Energy Dispersive Spectroscopy))。根據圖 74(a)，可以觀察到：粒徑約 130nm 的奈米尺寸粒子；從圖 74(b)可以明白：在奈米尺寸粒子的左半部的色澤暗的領域上存在有矽原子，而從圖 74(c)可以明白：在圖 74(a)所觀察到的明亮處的一部分上檢測出多量的鐵原子。從圖 74(d)可以明白：在圖 74(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的錫原子。從圖 74(e)可以明白：判斷為氧化的起因之氧原子為分布在奈米尺寸粒子全體上。

根據圖 75(a)可以觀察到：粒徑約 50~100nm 的奈米尺寸粒子，從圖 75(b)可以明白：在奈米尺寸粒子之色澤暗的領域上存在有矽原子，而從圖 75(c)可以明白：圖 75(a)所觀察到的明亮處的一部分上檢測出多量的鐵原子。從圖 75(d)可以明白：在圖 75(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的錫原子。從圖 75(e)可以明白：判斷為氧化的起因之氧原子為分布在奈米尺寸粒子全體上。

又，使用穿透式電子顯微鏡(日立高科技製、H-9000 UHR)來進行奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察。實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子的 TEM 照片為如圖 76 所示。可以觀察到：由約略球狀的二個粒子所接合而成之粒徑約 40nm 的奈米尺寸粒子，並且可以確認在粒子的周圍(箭頭所示之處)上的非晶形層(Amo)。在圖 77(a)~(b)之中，也是可以確認：由約略球狀的二個粒子所接合而成的奈米尺寸粒子、並且可以確認在粒子的周圍(箭頭所示之處)的非晶形層(Amo)。

由以上的分析結果，可以明白：實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子的外表面為約略球面狀的 Sn、與約略球狀的 Si 相接合

在一起，而外表面為約略球面狀的 $FeSi_2$ 和球狀之 Si 或 Sn 相接合在一起。

(粉體導電率之評價)

為了評價粉體狀態中之電子傳導性，所以使用三菱化學製的粉體電阻測定系統 MCP-PD51 型，來進行粉體導電率之評價。導電率為從以任意的壓力壓縮試樣粉體時之電阻值而求得。後述的表 6 之數據為以 63.7MPa 壓縮試樣粉體進行測定而得的值。

(奈米尺寸粒子之循環特性三評價)

(i)負極漿料之調製

使用實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子。以奈米尺寸粒子 45.5 重量份、和乙炔黑(平均粒徑 35nm、電氣化學工業股份有限公司製、粉狀品)47.5 重量份的比率投入混合機中。更且，進一步地將做為結合劑的苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)40wt%之乳化液(日本瑞恩(股)製、BM400B)：換算成固體成分 5 重量份、做為調整漿料黏度的增黏劑之羧甲基纖維素鈉(戴西爾化學工業(股)製、#2200)1wt%溶液：換算成固體成分 10 重量份的比例予以混合而製作成漿料。

(ii)負極之製作

使用自動塗敷裝置的刮刀，將所調製的漿料，塗布於厚度 10μm 的集電體用電解銅箔(古河電氣工業(股)製、NC-WS)上，於 70℃乾燥成 15μm 的厚度之後，經由利用壓製機之調厚步驟而製造成鋰離子二次電池用負極。

(iii)特性評價

使用鋰離子二次電池用負極、由含有 1mol/L 的 $LiPF_6$ 之碳酸亞乙酯和碳酸二乙酯的混合溶液構成之電解液、和金屬 Li 箔對極

來構成鋰二次電池，並調查充放電特性。特性之評價係藉由測定初次放電容量、及循環 50 次充電/放電後的放電容量，並算出放電容量之維持率來進行的。放電容量係以矽化物、和對於鋰之吸留/釋放有效的活性物質 Si 和 Sn 之總重量當做基準而算出的。首先，在 25℃環境下，以定電流定電壓條件進行充電直到電流值成為 0.1C、電壓值成為 0.02V 為止，在電流值為低於 0.05C 的時點停止充電。接著，以電流值 0.1C 的條件進行放電，直到對金屬 Li 之電壓成為 1.5V 為止，以測定 0.1C 初期放電容量。另外，所謂 1C 係指以 1 小時可完全充滿電的電流值。又，充電和放電均是在 25℃環境下進行。接著，以 0.1C 之充放電速度，反復上述充放電循環 50 次。以百分率求出：相對於 0.1C 初期放電容量而言，反復充放電循環 50 次時之放電容量的比例，當做循環 50 次後放電容量維持率。

〔實施例 3-2〕

除了以按照使得莫耳比成為 Si：Fe：Sn=10：1：1 的方式混合矽粉末、鐵粉末和錫粉末，並使之乾燥而成的混合粉末來做為原料粉末以外，以和實施例 3-1 同樣地進行而合成奈米尺寸粒子，並且藉由利用 XRD 和 STEM 來進行觀察。又，以和實施例 3-1 同樣的方法來構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

圖 78 為實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子之 X 線繞射(XRD)圖案。可以明白：實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子為具有結晶性的 Si、Sn 和 $FeSi_2$。

實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子的 STEM 照片為如圖 79(a)~(b)所示。可以觀察到：粒徑約 50~130nm 左右的奈米尺寸粒子。在圖 79(a)之中，可以判斷出：顏色濃的部分為 Sn，

而顏色淡的處為 Si。

實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子的 STEM 照片為如圖 80(a)~(b)所示。可以觀察到：粒徑約 60~180nm 左右的奈米尺寸粒子。可以判斷出：明亮的領域主要是以 Sn 所構成，而暗的領域則主要是以 Si 所構成。

實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子的 STEM 照片為如圖 81 所示。可以觀察到：粒徑約 80~120nm 左右的奈米尺寸粒子。可以判斷出：明亮的領域主要是以 Sn 所構成，而暗的領域則主要是以 Si 所構成。

根據圖 82(a)，可以觀察到：粒徑約 100~150nm 的奈米尺寸粒子，而從圖 82(b)可以明白：判斷為氧化的起因之氧原子為分布在奈米尺寸粒子全體上。從圖 82(c)可以明白：在圖 82(a)所觀察到的明亮處的一部分上檢測出多量的鐵原子。從圖 82(d)可以明白：在圖 82(a)所觀察到的暗處上檢測出多量的鐵原子。在圖 82(e)可以明白：在圖 82(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的錫原子。

根據圖 83(a)，可以觀察到：矽和錫和鐵矽化物接合而成的奈米尺寸粒子，從圖 83(b)可以明白：判斷為氧化的起因之氧原子為分布在奈米尺寸粒子全體上。從圖 83(c)可以明白：在圖 83(a)中所觀察到的稍稍明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖 83(d)可以明白：在圖 83(a)中所觀察到的明亮處上檢測出多量的矽原子。從圖 83(e)可以明白：在圖 83(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的錫原子。

根據圖 84(a)，可以觀察到：矽、錫和鐵矽化物接合而成的粒徑約 140nm 之奈米尺寸粒子，而從圖 84(b)可判斷為氧化的起因之氧原子為分布在奈米尺寸粒子全體上。從圖 84(c)，可

以明白：在圖 84(a)所觀察到的稍稍明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖 84(d)可以明白：在圖 84(a)所觀察到的暗處上檢測出多量的矽原子。從圖 84(e)可以明白：在圖 84(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的鐵原子。

又，實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子的高分解能 TEM 照片為如圖 85、86 所示。可以確認：在粒子的內部有格子像，並且可以確認：在粒子的周圍上的非晶形層。

從以上之事由，可以明白：實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子為具有以矽所形成的約略球狀之第 13 相、與以 Sn 所形成的外表面為約略球面狀的第 14 相接合在一起、更且與以 $FeSi_2$ 所形成的外表面為約略球面狀的第 15 相接合而成的構造。

〔實施例 3-3〕

除了以按照使得莫耳比成為 Si：Fe：Sn=21：1：1 的方式混合矽粉末和鐵粉末和錫粉末、並使之乾燥而成的混合粉末做為原料粉末以外，和實施例 3-1 同樣地進行而合成奈米尺寸粒子，並藉由利用 XRD 和 STEM 進行觀察。又，以和實施例 3-1 同樣的方法來構成鋰離子二次電池，並測定環特性。

圖 87 為實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子之 X 線繞射(XRD)圖案。可以明白：實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子為具有結晶性的 Si、Sn 和 $FeSi_2$ 和。與實施例 3-2 相比之下，由 Sn 而來的波峰之高度減少。

實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子之 STEM 照片為如圖 88(a)~(b)所示。可以觀察到：粒徑約 50~150nm 左右的外表面為約略球面狀的奈米尺寸粒子。可以判斷出：在圖 88(a)之中，顏色濃的部分為 Sn；而顏色淡的處為 Si。

實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子的 STEM 照片為如圖

89(a)~(b)所示。可以觀察到：粒徑約 50~150nm 左右的外表面為約略球面狀的奈米尺寸粒子。可以判斷出：明亮領域主要是以 Sn 所構成，而暗的領域則主要是以 Si 所構成。

實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子的 STEM 照片為如圖 90(a)~(b)所示。可以觀察到：粒徑約 50~200nm 左右的外表面為約略球面狀的奈米尺寸粒子。可以判斷出：在圖 90(a)之中，顏色濃的部分為 Sn，而顏色淡的處為 Si。

實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子的 STEM 照片為圖 91(a)~(b)所示。可以觀察到：粒徑約 30~140nm 左右的外表面為約略球面狀的奈米尺寸粒子。在圖 91(a)之中，顏色濃的部分為 Sn，而顏色淡的處為 Si。

根據圖 92(a)，可以觀察到：粒徑約 100~150nm 之奈米尺寸粒子，從圖 92(b)可以明白：在圖 92(a)所觀察到的暗處上檢測出多量的矽原子。從圖 92(c)可以明白：在圖 92(a)所觀察到的稍稍明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖 92(d)可以明白：在圖 92(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的錫原子。從圖 92(e)可以明白：判斷為氧化的起因之氧原子為分布在奈米尺寸粒子全體上。

圖 93 為更進一步地顯示 EDS 分析結果的圖。圖 93(a)為 Fe 和 Sn 的 EDS 圖像、及將此等予以重疊而成的圖；圖 93(b)為在同一視野的 HAADF-STEM 像。根據圖 93(a)，檢測出 Sn 和 Fe 的地點重複者是少的。即使在 XRD 分析之中，因不能確認有自 Sn-Fe 合金而來的波峰，所以在本奈米尺寸粒子中未形成 Sn-Fe 合金。又，由於 Si 和 Sn 未形成合金，因而 Sn 是以單體存在的。

根據圖 94(a)可以觀察到：約 50~100nm 的奈米尺寸粒子，

從圖 94(b)可以明白：在圖 94(a)所觀察到的暗處上檢測出多量的矽原子。從圖 94(c)可以明白：在圖 94(a)所觀察到的稍稍明亮處上檢測出多量的鐵原子。從圖 94(d)可以明白：在圖 94(a)所觀察到的明亮處上檢測出多量的錫原子。從圖 94(e)可以明白：判斷為氧化的起因之氧原子為分布在奈米尺寸粒子全體上。又，比較圖 94(c)和(d)時，檢測出 Sn 和 Fe 的地點是未重複的。

即使在圖 95 和圖 96 之中，亦可以見到和圖 94 同樣的傾向，檢測出 Sn 和 Fe 的地點是未重複的。

圖 97 為更進一步地顯示 EDS 分析結果的圖。圖 97(a)為 Fe 和 Sn 之 EDS 圖像、及將此等予以重疊而成的圖；圖 97(b)為在同一視野的 HAADF-STEM 像。根據圖 97(a)，檢測出 Sn 和 Fe 的地點重複者是少的。即使是在 XRD 分析之中，由於未確認有自 Sn-Fe 合金而來的波峰，所以在本奈米尺寸粒子中未形成 Sn-Fe 合金。又，由於 Si 和 Sn 未形成合金，因而 Sn 為以單體存在的。

圖 98 為顯示在奈米尺寸粒子中於第 1~第 3 處之 EDS 分析結果的圖。在圖 98(b)之第 1 處所觀察到者主要是 Si，而僅可以觀察到少量的 Sn。在圖 98(c)之第 2 處可以觀察到 Si 和 Sn。在圖 98(d)之第 3 處所到觀察者主要是 Si 和 Fe，而僅可以觀察到少量的 Sn。另外，進行觀察時，將自保持試樣的 TEM 篩網而來的 Cu 之背景放大來觀察。

從以上的事由，可以明白：實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子為具有以矽所形成的約略球狀之第 13 相、與以 Sn 所形成的外表面為約略球面狀的第 14 相接合在一起，更且與以 $FeSi_2$ 所形成的外表面為約略球面狀之第 15 相接合而成的構造。

〔實施例 3-4〕

使用實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子。以磨碎機((股)奈良機械製作所製、MIRALO)，將奈米尺寸粒子和碳奈米角(NEC(股)製、平均粒徑 80nm)，以奈米尺寸粒子：CNH=7：3(重量比)的比例予以精密混合之後，以精密混合品 65 重量份和乙炔黑 28 重量份的比率投入混合機中。更且，進一步地以和實施例 3-1 相同的比例、相同的方法，混合與實施例 3-1 相同的結合材及增黏劑而製作成漿料。以和實施例 3-1 同樣的方法來構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

〔比較例 3-1〕

使用平均粒徑 60nm 的矽奈米粒子(Hefei Kai'er NanoTech 製)來代替奈米尺寸粒子，以和實施例 3-1 同樣的方法來構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

〔比較例 3-2〕

使用平均粒徑 5μm 的矽奈米粒子(SIE23PB、高純度化學研究所製)來代替奈米尺寸粒子，以和實施例 3-1 同樣的方法來構成鋰離子二次電池，並測定循環特性。

(奈米尺寸粒子之評價)

在實施例 3-1~3-3、比較例 3-1~3-2 所作成的 Si 系奈米尺寸粒子之中，以和實施例 3-1 同樣的方法於 63.7MPa 壓縮粉體粒子的條件下所測定之粉體導電率為示於表 6 中。

顯示：實施例 3-1~3-3 的粉體導電率為 4×10^{-8}〔S/cm〕以上，比較例 3-1~3-2 的粉體導電率為 4×10^{-8}〔S/cm]以下。另外，比較例 3-1~3-2 的測定限界為 1×10^{-8}〔S/cm]以下。粉體導電率高時，可以將導電助劑的摻混量變少，可以提高電極的每單位體積的容量，並且有利於高速率特性。

[表 6]

	實施例 3-1	實施例 3-2	實施例 3-3	比較例 3-1	比較例 3-2
負極活性物質	Si：Fe ：Sn =12：1：12	Si：Fe ：Sn =10：1：1	Si：Fe：Sn =21：1：1	Si(60nm)	Si(5μm)
粉體導電率〔S/cm〕	3.08×10^{-7}	6.90×10^{-7}	8.46×10^{-7}	$<1.00\times10^{-8}$	$<1.00\times10^{-8}$

實施例 3-1~3-4、比較例 3-1~3-2 之個別的電池之循環次數和放電容量之曲線圖為如圖 99 所示。又，實施例 3-1~3-4、比較例 3-1~3-2 之放電容量和容量維持率係示於表 7 中。

[表 7]

	實施例 3-1	實施例 3-2	實施例 3-3	實施例 3-4	比較例 3-1	比較例 3-2
負極活性物質	Si：Fe ：Sn =12：1：12	Si：Fe ：Sn =10：1：1	Si：Fe：Sn =21：1：1	Si：Fe ：Sn =12：1：12 (有 CNH)	Si(60nm)	Si(5μm)
初期放電容量 ($mAhg^{-1}$)	1110	1600	2310	1500	620	800
循環 50 次後放電容量($mAhg^{-1}$)	500	780	1160	890	170	130
循環 50 次後容量維持率(%)	45	49	50	59	27	16

如表 7 所示，實施例 3-1~3-3 的初期放電容量係高於比較例 3-1、3-2。這是因為只以矽所形成的比較例 3-1 和 3-2 的導電性低達 1×10^{-8}(S/cm)，致使多數的矽皆不能使用而放電容量一直變小。另一方面，可以明白：實施例 3-1~3-3 的奈米尺寸粒子，由於個別的奈米尺寸粒子與 Sn 或鐵矽化物相接合的緣故，所以導電性變高、矽的利用率變高且放電容量亦變大。

如表 7 所示，循環 50 次後容量維持率，在實施例 3-1 為 45%，相對於此，在比較例 3-1 則低達 27%。與矽奈米粒子相比之下，可以明白：實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子更能抑制容量之減低、且循環特性較良好。

又，比較實施例 3-1~3-4 和比較例 3-1 時，可以明白：在初期放電容量和循環 50 次後容量維持率之點上，使用本發明有關的奈米尺寸粒子的實施例 3-1~3-4 全部皆比使用矽奈米粒子的比較例 3-1 還更優良。

又，比較實施例 3-1 和實施例 3-4，可以明白：由於添加碳奈米角，所以初期放電容量變高、循環 50 次後容量維持率亦向上提昇。

(奈米尺寸粒子之形成過程之考察)

考察實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子之形成過程。圖 100 為矽和錫的 2 元系狀態圖。藉由利用高頻線圈所生成的電漿為相當於 1 萬 K，遠遠超過狀態圖的溫度範圍，因而可以得到錫原子和矽原子均一地混合而成的電漿。當電漿冷卻時而成為由 Si 和 Sn 混合而成的氣體狀態，更進一步地冷卻時而析出兩者。從而，當矽和錫的電漿冷卻時就形成具有 Si 和 Sn 的奈米尺寸粒子。此時，Si 和 Sn 將依照使得自由能成為最小的方式、使得 Si 和 Sn 的液滴之表面能減少之方式而分別成為球形，並可以判斷將依照親和力、濡溼性的關係來決定二個粒子接合而成的形狀。

又，圖 69 為鐵和矽的 2 元系狀態圖。藉由利用高頻線圈所生成的電漿為相當於 1 萬 K，遠遠超過狀態圖的溫度範圍，因而可以得到鐵原子和矽原子均一地混合而成的電漿。當電漿冷卻時乃經由液滴而析出 $FeSi_2$ 和 Si。從而，當矽和鐵的電漿冷卻時乃在粒子內形成具有 $FeSi_2$ 和 Si 的奈米尺寸粒子。此時，可以判斷：$FeSi_2$ 和 Si 為透過界面而接合在一起。

從以上可知：當含有矽、錫和鐵的電漿冷卻時，形成具有 Si 和 Sn 和 $FeSi_2$、與 Si 和 Sn 相接合、與 $FeSi_2$ 和 Si 相接合的

奈米尺寸粒子。

另外，在實施例 3-1 之中雖然以矽、錫和鐵之 3 元系來製作奈米尺寸粒子，然而本發明之奈米尺寸粒子不僅限於矽、錫和鐵的 3 元系而已。例如，在圖 101 所示的鋁(Al)和矽(Si)之 2 元系狀態圖中，當電漿冷卻時 Al 和 Si 就會析出，所以推測可以得到 Al 的粒子和 Si 的粒子相接合的奈米尺寸粒子。

又，在圖 102 所示的鋁(Al)和錫(Sn)的 2 元系狀態圖中，當電漿冷卻時 Al 和 Sn 就會析出，而 Al 和 Sn 由於親和性低，因而推測為使得 Al 和 Sn 相互接觸的面積減少而得到 Al 的粒子和 Sn 的粒子相接合的奈米尺寸粒子。

除了使用 Si 做為元素 A-1，使用 Sn 做為元素 A-2 的情況以外，即使在使用從 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、Zn 選出的元素 A-1 和元素 A-2 之任何組合之中也是可得到同樣的 2 元系狀態圖，元素 A-1 和元素 A-2 不形成化合物而得到元素 A-1 的單體或固熔體之第 13 相、及元素 A-2 的單體或固熔體之第 14 相。從而，可以判斷在以上的元素 A-1 和元素 A-2 的組合之中，將可得到具有：第 13 相和第 14 相之兩者皆露出於外表面上、第 13 相和第 14 相在界面以外具有約略球面狀的表面、第 13 相和第 14 相為透過界面而接合的構成之奈米尺寸粒子。

又，例如，即使在圖 45 所示的 Co(鈷)和 Si(矽)之 2 元系狀態圖之中，當電漿冷卻時，因為 $CoSi_2$ 和 Si 就會析出，所以推測可得到 Si 覆蓋 $CoSi_2$ 的奈米尺寸粒子。

除了使用 Si 做為元素 A-1、使用 Fe 做為元素 D 的情況以外，在從 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 選出的元素 A-1、從 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、

Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 選出的元素 D 之任意組合之中也是可以得到和 Fe-Si 同樣的 2 元系狀態圖，可以得到由 $DA-1_x(1<x\leqq3)$ 構成的化合物。從而，可以判斷在以上的元素 A-1 和元素 D 的組合之中，將可得到具有第 15 相和第 13 相為透過界面而接合的構成之奈米尺寸粒子。

如以上這樣地將由元素 A-1 的粉末、元素 A-2 的粉末、元素 D 的粉末混合而成的原料粉末供給至奈米尺寸粒子製造裝置時，乃生成含有元素 A-1、元素 A-2 和元素 D 的電漿。當此種電漿冷卻時，就生成由元素 A-1 構成的第 13 相、元素 A-2 構成的第 14 相、元素 A-1 和元素 D 之化合物的第 15 相，而可得到具有第 13 相和第 14 相接合、第 15 相與第 13 相接合的構成之奈米尺寸粒子。

另外，即使在圖 46 所示的鐵(Fe)和錫(Sn)的 2 元系狀態圖之中，因為鐵和錫能夠形成化合物，所以會有得到 $FeSn_2$ 和 Sn 相接合之奈米尺寸粒子的情況。亦即，如圖 11(a)所示的奈米尺寸粒子 113 這樣地，第 17 相 115 有可能會與第 14 相 105 接合在一起。

考察本發明有關的奈米尺寸粒子 119 之形成過程。在使用 Si 做為元素 A-1、使用 Sn 做為元素 A-2、使用 Al 做為元素 A-3 的情況下，當由 Si、Al、Sn 和 Fe 混合而成的電漿冷卻時，如圖 100、101、102 所示這樣地，由於於 Si、Al 和 Sn 不形成化合物，所以乃析出：第 13 相 103 的 Si 之單體或固熔體、第 14 相 105 的 Sn 之單體或固熔體、第 18 相 121 之 Al 的單體或固熔體。又，如圖 37 所示這樣地析出 $FeSi_2$。另外，此時也可以析出 $FeSn_2$。當使用 Si 做為第 13 相 103 時，可以得到高容量的

負極。

如以上這樣地，將由元素 A-1 的粉末、元素 A-2 的粉末、元素 A-3 的粉末、元素 D 的粉末混合而成之原料粉末供給至奈米尺寸粒子製造裝置時，生成含有元素 A-1、元素 A-2、元素 A-3 和元素 D 之電漿。當此種電漿冷卻時，生成由元素 A-1 構成的球狀之第 13 相 103、元素 A-2 構成的球狀之第 14 相 105、元素 A-3 構成的球狀之第 18 相 121、及元素 A-1 和元素 D 的化合物之第 15 相 107，而得到具有第 14 相 105 和第 13 相 103 接合在一起、第 18 相 121 和第 13 相 103 接合在一起、第 15 相 107 和第 13 相 103 接合的構成之奈米尺寸粒子 119。又，依某種機率而定，第 14 相 105、第 15 相 107 和第 18 相 121 將有可能會分別接近而接觸或者透過界面而接合在一起。更且，由於 Sn 的熔點低，因而形成液體的時間乃需要相對的長時間，所以藉由液滴和奈米尺寸粒子之碰撞可以得到粒子彼此接合的狀態。又，可以觀察到：Sn 分離而成為如奈米尺寸粒子 117 這樣的多角形。

更且，進一步地考察具有第 19 相 127 的奈米尺寸粒子 125 之形成過程。從圖 45 所示的 Co(鈷)和 Si(矽)的 2 元系狀態圖推測可以得到 $CoSi_2$ 和 Si 為透過界面接合的奈米尺寸粒子。

圖 47 為鈷和鐵之 2 元系狀態圖。將鈷粉末和鐵粉末之混合粉末從電漿冷卻時將會析出鈷單體和鐵鈷固熔體、鐵單體和鐵鈷固熔體、或僅析出鐵鈷固熔體。從而，當含有矽、錫和鐵和鈷的電漿冷卻時乃形成在粒子內具有 $FeSi_2$、$CoSi_2$、Si 和 Sn 之奈米尺寸粒子。此時可以判斷：Sn 與 Si 接合在一起、$FeSi_2$ 和 Si 接合在一起、$CoSi_2$ 與 Si 接合在一起。更且，由於 Fe 與 Si、Co 和 Si 之親和性高，所以可以判斷 $FeSi_2$ 或 $CoSi_2$、鐵鈷

固熔體滲入 Si 中。

如以上這樣地，將由元素 A-1 的粉末、元素 A-2 的粉末、元素 D 的粉末、及元素 D′的粉末混合而成的原料粉末供給至奈米尺寸粒子製造裝置中時，生成含有元素 A-1、元素 A-2、元素 D 和元素 D′的電漿。當此種電漿冷卻時乃生成由元素 A-1 構成的球狀之第 13 相 103、與元素 A-2 構成的球狀之第 14 相 105、及元素 A-1 和元素 D 的化合物之第 15 相 107、以及元素 A-1 和元素 D′的化合物之第 19 相 127，而得到具有第 14 相 105 和第 13 相 103 接合在一起、第 15 相 107 和第 13 相 103 接合在一起、第 19 相 127 和第 13 相 103 接合的構成之奈米尺寸粒子 125。

以上，雖然一邊參照添附圖面一邊說明本發明之合適的實施形態，然而本發明不僅受限於該相關的例子而已。只要是熟習本項技術者，顯然在本申請案中所揭示的技術思想之範疇內，均可想到各種的變更例或修正例，並應了解即便是該等例子亦當然是屬於本發明的技術的範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1(a)至(c)係顯示第 1 實施形態有關的奈米尺寸粒子示概略斷面圖。

圖 2(a)及(b)係顯示第 1 實施形態有關的奈米尺寸粒子之其他例的概略斷面圖。

圖 3(a)及(b)係顯示第 1 實施形態有關的奈米尺寸粒子之其他例的概略斷面圖。

圖 4 係顯示本發明有關的奈米尺寸粒子製造裝置之圖。

圖 5(a)及(b)係第 2 實施形態有關的奈米尺寸粒子之概略斷面圖。

圖 6(a)至(c)係第 3 實施形態有關的奈米尺寸粒子之概略斷面圖。

圖 7(a)及(b)係第 3 實施形態之其他例有關的奈米尺寸粒子之概略斷面圖。

圖 8(a)及(b)係第 3 實施形態之其他例有關的奈米尺寸粒子之概略斷面圖。

圖 9 係第 3 實施形態之其他例有關的奈米尺寸粒子之概略斷面圖。

圖 10(a)至(c)係第 4 實施形態有關的奈米尺寸粒子之概略斷面圖。

圖 11(a)及(b)係第 4 實施形態有關的奈米尺寸粒子的其他例之概略斷面圖。

圖 12(a)及(b)係第 4 實施形態有關的奈米尺寸粒子的其他例之概略斷面圖。

圖 13(a)及(b)係第 4 實施形態有關的奈米尺寸粒子的其他例之概略斷面圖。

圖 14 係顯示本發明有關的鋰離子二次電池的例子之斷面圖。

圖 15 係實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 16(a)係實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)係實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 17(a)係實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)及(c)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 18(a)係實施例 1-1 有關的奈米尺寸粒子的第 2 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)及(c)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 19 係 Fe 和 Si 之 2 元系狀態圖。

圖 20 係實施例 1-2 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 21(a)及(b)係實施例 1-2 有關的奈米尺寸粒子之 STEM 照片。

圖 22(a)係實施例 1-2 有關的奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(d)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 23(a)係實施例 1-2 有關的奈米尺寸粒子的第 2 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(d)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 24 係實施例 1-3 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 25(a)至(c)係實施例 1-3 有關的奈米尺寸粒子之 TEM 照片。

圖 26(a)及(b)係實施例 1-3 有關的奈米尺寸粒子之 TEM 照片。

圖 27(a)係實施例 1-3 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片，(b)至(d)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 28(a)至(d)係實施例 1-3 有關的奈米尺寸粒子之 EDS 點分析結果。

圖 29 係實施例 1-3 有關的奈米尺寸粒子之高分解能 TEM 照片。

圖 30 係實施例 1-4 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 31(a)係實施例 1-4 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片、(b)至(d)係在同一視野で之 EDS 圖像。

圖 32(a)係實施例 1-4 有關的奈米尺寸粒子的矽原子之 EDS 圖像、(b)係在同一視野的鈦原子之 EDS 圖像，(c)係由(a)和(b)重疊而成 EDS 圖像。

圖 33(a)及(b)係實施例 1-4 有關的奈米尺寸粒子之高分解

能 TEM 照片。

圖 34 係實施例 1-5 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 35(a)係實施例 1-5 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)係在同一視野之 HAADF-STEM 照片。

圖 36(a)至(c)係實施例 1-5 有關的奈米尺寸粒子之高分解能 TEM 照片。

圖 37(a)係實施例 1-5 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 像，(b)至(d)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 38(a)及(b)係實施例 1-6 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 39(a)係實施例 1-6 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)係在同一視野之 HAADF-STEM 照片。

圖 40(a)至(c)係實施例 1-6 有關的奈米尺寸粒子之高分解能 TEM 照片。

圖 41(a)係實施例 1-6 有關的奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(d)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 42(a)係實施例 1-6 有關的奈米尺寸粒子的第 2 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(d)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 43 係實施例 1-1~1-3、1-7 和比較例 1-1、1-2 的循環次數和放電容量之曲線圖。

圖 44 係實施例 1-4~1-6 的循環次數和放電容量之曲線圖。

圖 45 係 Co 和 Si 之 2 元系狀態圖。

圖 46 係 Fe 和 Sn 之 2 元系狀態圖。

圖 47 係 Co 和 Fe 之 2 元系狀態圖。

圖 48 係實施例 2-1 有關的氧化前的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 49(a)至(c)係實施例 2-1 有關的氧化前的奈米尺寸粒子之 TEM 照片。

圖 50(a)至(d)係實施例 2-1 有關的氧化後的奈米尺寸粒子之 TEM 照片。

圖 51(a)係實施例 2-1 有關的奈米尺寸粒子的氧化前(As-syn)和氧化後(Ox)之 XRD 分析結果，(b)係將 2θ=20°~43°的範圍予以放大之圖。

圖 52 係實施例 2-2 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 53(a)係實施例 2-2 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)係實施例 2-2 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 54(a)係實施例 2-2 有關的奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 55(a)係實施例 2-2 有關的奈米尺寸粒子的第 2 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 56(a)及(b)係實施例 2-2 有關的奈米尺寸粒子之 TEM 照片。

圖 57 係實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 58(a)係實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)係實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 59(a)係實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)及(c)係實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 60(a)係實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 61(a)係實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子的第 2 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 62(a)係實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子的第 3 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 63(a)係實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子之 EDS 圖像，(b)係在同一視野之 HAADF-STEM 照片。

圖 64(a)係實施例 2-3 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片，(b)係在(a)中的第 1 處之 EDS 分析結果，(c)係在(a)中的第 2 處之 EDS 分析結果，(d)係在(a)中的第 3 處之 EDS 分析結果、

圖 65 係實施例 2-1~2-4 和比較例 2-1、2-2 的循環次數和放電容量之曲線圖。

圖 66 係 Cu 和 Si 之 2 元系狀態圖。

圖 67 係 Cu 和 Sn 之 2 元系狀態圖。

圖 68 係 Ag 和 Si 之 2 元系狀態圖。

圖 69 係 Fe 和 Si 之 2 元系狀態圖。

圖 70 係 Cu 和 Fe 之 2 元系狀態圖。

圖 71 係實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 72(a)係實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)係實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 73(a)及(b)係實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 74(a)係實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 75 係(a)實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子的第 2 觀察處之

HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 76 係實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子之高分解能 TEM 照片。

圖 77(a)及(b)係實施例 3-1 有關的奈米尺寸粒子之高分解能 TEM 照片。

圖 78 係實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 79(a)係實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)係實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 80(a)及(b)係實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 81 係實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 82(a)係實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 83(a)係實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子的第 2 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 84(a)係實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子的第 3 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 85 係實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子之高分解能 TEM 照片。

圖 86 係實施例 3-2 有關的奈米尺寸粒子之高分解能 TEM 照片。

圖 87 係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子之 XRD 分析結果。

圖 88(a)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照

片。

圖 89(a)及(b)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 90(a)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 91(a)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子之 BF-STEM 照片，(b)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 照片。

圖 92(a)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 93(a)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 EDS 圖像，(b)係在同一視野之 HAADF-STEM 照片。

圖 94(a)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子的第 2 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 95(a)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子的第 3 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 96(a)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子的第 4 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)至(e)係在同一視野之 EDS 圖像。

圖 97 係(a)實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子的第 4 觀察處之 EDS 圖像、(b)係在同一視野之 HAADF-STEM 照片。

圖 98(a)係實施例 3-3 有關的奈米尺寸粒子的第 4 觀察處之 HAADF-STEM 照片，(b)係在(a)中的第 1 處之 EDS 分析結果，(c)係在(a)中的第 2 處之 EDS 分析結果，(d)在(a)中的第 3 處で之 EDS 分析結果。

圖 99 係實施例 3-1~3-4 和比較例 3-1、3-2 的循環次數和放

電容量之曲線圖。

圖 100 係 Si 和 Sn 之 2 元系狀態圖。

圖 101 係 Al 和 Si 之 2 元系狀態圖。

圖 102 係 Al 和 Sn 之 2 元系狀態圖。

【主要元件符號說明】

1	奈米尺寸粒子
3	第 1 相
5	第 2 相
7	奈米尺寸粒子
8	奈米尺寸粒子
9	第 3 相
11	奈米尺寸粒子
12	奈米尺寸粒子
13	奈米尺寸粒子
15	第 4 相
17	奈米尺寸粒子
19	第 5 相
21	奈米尺寸粒子製造裝置
25	原料粉末供給口
27	原料粉末
29	屏蔽氣體供給口
31	屏蔽氣體

33 載體氣體

35 反應室

37 高頻線圈

39 高頻電源

41 電漿

43 過濾器

51 奈米尺寸粒子

53 第 6 相

55 第 7 相

57 奈米尺寸粒子

59 第 8 相

61 奈米尺寸粒子

63 第 9 相

65 奈米尺寸粒子

66 奈米尺寸粒子

67 第 10 相

69 奈米尺寸粒子

71 奈米尺寸粒子

73 奈米尺寸粒子

75 第 11 相

77 奈米尺寸粒子

79 第 12 相

81 奈米尺寸粒子

101 奈米尺寸粒子

103 第 13 相

105 第 14 相

107 第 15 相

109 奈米尺寸粒子

110 奈米尺寸粒子

111 第 16 相

113 奈米尺寸粒子

115 第 17 相

117 奈米尺寸粒子

119 奈米尺寸粒子

121 第 18 相

123 奈米尺寸粒子

125 奈米尺寸粒子

127 第 19 相

129 奈米尺寸粒子

131 第 20 相

171 鋰離子二次電池

173 正極

175 負極

177 隔離材

179 電池罐

181 正極導線

183 正極端子

185 負極導線

187 非水系電解液

189 封口體

201230466

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：100140678　　H01M 4/38 (2006.01)

※ 申請日：100.11.08　　※IPC 分類：　　H01M 10/0525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用於鋰離子二次電池用負極的奈米尺寸粒子及其製造方法

NANO-SIZE PARTICLE USED FOR NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANFACTURING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明之課題係在於提供一種實現高容量及良好的循環特性的鋰離子二次電池用之負極材料。它的解決手段是一種奈米尺寸粒子，特徵在於：其至少具有 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 等之元素 A 的單體或固熔體之第 1 相；與 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Ir 等之元素 D 和前述元素 A 的化合物、或者前述元素 A 和 Cu、Ag、Au 等之元素 M 的化合物等之其他的相；前述第 1 相和前述其他的相係透過界面而接合在一起；前述第 1 相和前述其他的相係露出於外表面上；前述第 1 相在界面以外係具有約略球面狀的表面。又，一種鋰離子二次電池，其係由包括以前述奈米尺寸粒子為負極活性物質而成。

三、英文發明摘要：

The object of the present invention is to provide a negative electrode material for a Lithium ion secondary battery performing high electric capacity and excellent cycle characteristics. The solution of the present invention is to provide a nano-size particle characterized in at least comprising a first phase having a monomer or a solid solution of an element A selected from the group consisting of Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In, Zn and so on, and anther phase of a compound formed from an element D selected from the group consisting of Fe, Co, Ni, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Ba, lanthanide elements (other than Ce and Pm), Hf, Ta, W, Ir and so on and the element A; or a compound formed from the elment A and an element M selected from the group consisting of Cu, Ag, Au and so on; wherein the first phase and said anther phase are joined by a interface; the first phase and the said another phase are exposured on the ouside surface; and the first phase has an approximate spherical surface other than the interface. Further, a lithium ion secondary battery comprises a negative electrode active material made of the nano-size particle.

七、申請專利範圍：

1. 一種奈米尺寸粒子，其特徵在於：

包括種類相異的元素 A 和元素 D；

前述元素 A 為從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 1 種元素；

前述元素 D 為從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素；

至少具有：前述元素 A 的單體或固熔體之第 1 相、及前述元素 A 和前述元素 D 的化合物之第 2 相；

前述第 1 相和前述第 2 相為透過界面而接合在一起；

前述第 1 相和前述第 2 相為露出於外表面上；

前述第 1 相在界面以外係具有約略球面狀的表面。

2. 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其中前述元素 A 為 Si；

前述元素 D 為從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、Hf、Ta、W 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素。

3. 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其平均粒徑為 2~500nm。

4. 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 2 相為由 $DA_x(1<x\leqq 3)$構成之化合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其係更進一步具有前述元素 A 和前述元素 D 的化合物之第 3 相；

前述第 3 相為分散於前述第 1 相中。

6. 如申請專利範圍第 1 或 5 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 1 相主要是結晶質矽；前述第 2 相及/或前述第 3 相為結晶質矽化物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 1 相為由經添加磷或硼的矽所構成。

8. 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其係在前述第 1 相中添加氧。

9. 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其在前述元素 A 和前述元素 D 之合計量中所占的前述元素 D 之原子比率為 0.01~25%。

10. 如申請專利範圍第 1 或 5 項之奈米尺寸粒子，其中前述元素 D 為從能夠選取元素 D 的群組中所選出的 2 種以上之元素；

在一個前述元素 D 和前述元素 A 的化合物之前述第 2 相及/或前述第 3 相中係含有其他的前述元素 D 之固熔體或化合物。

11. 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其係更進一步含有從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素的元素 D′；

前述元素 D′係與構成前述第 2 相的前述元素 D 之種類相異的元素；

更進一步具有：前述元素 A 和前述元素 D′的化合物之第 4 相；

前述第 1 相和前述第 4 相為透過界面而接合在一起；

前述第 4 相係露出於外表面上。

12. 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 1 相主要是結晶質矽；前述奈米尺寸粒子的外表面係被非晶形層所覆蓋著。

13. 如申請專利範圍第 1 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 2 相主要是結晶質矽化物；前述奈米尺寸粒子的外表面係被非晶形層所覆蓋著。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之奈米尺寸粒子，其中前述非晶形層之厚度是 0.5~15nm。

15. 如申請專利範圍第 1 或 11 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 2 相及/或前述第 4 相在界面以外係具有約略球面狀或多面體狀的表面。

16. 一種奈米尺寸粒子，其特徵在於：

包括種類相異的元素 A 和元素 M；

前述元素 A 為從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 1 種元素；

前述元素 M 為從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出的至少 1 種元素；

具有：前述元素 A 的單體或固熔體之第 6 相、與前述元素 A 和前述元素 M 的化合物或前述元素 M 的單體或固熔體之第 7 相；

前述第 6 相和前述第 7 相係透過界面而接合在一起；

前述第 6 相和前述第 7 相之兩者係均露出於外表面上；

前述第 6 相和前述第 7 相在界面以外係具有約略球面狀的表面。

17. 如申請專利範圍第 16 項之奈米尺寸粒子，其平均粒徑為 2~500nm。

18. 如申請專利範圍第 16 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 7 相為由 MA_x($x \leqq 1$、$3<x$)構成的化合物。

19. 如申請專利範圍第 16 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 6 相主要是由結晶質矽所構成。

20. 如申請專利範圍第 16 項之奈米尺寸粒子，其中前述元素 M 為 Cu。

21. 如申請專利範圍第 16 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 6 相為由經添加磷或硼所構成。

22. 如申請專利範圍第 16 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 6 相係含有氧；

前述第 6 相中所含的前述氧之原子比率為 AO_z($0<z<1$)。

23. 如申請專利範圍第 16 項之奈米尺寸粒子，其在前述元素 A 和前述元素 M 之合計量中所占的前述元素 M 之原子比率為 0.01~60%。

24. 如申請專利範圍第 16 項之奈米尺寸粒子，其係更進一步含有從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出之至少 1 種的元素 M′，

前述元素 M′為與構成前述第 7 相的前述元素 M 之種類相異的元素，

更進一步含有前述元素 A 和前述元素 M′之化合物、或者前述元素 M′的單體或固熔體的第 8 相，

前述第 6 相和前述第 8 相係透過界面而接合在一起，

前述第 8 相係露出於外表面，

前述第 8 相在界面以外係具有球面狀的表面。

25. 如申請專利範圍第 16 項之奈米尺寸粒子，其係更進一步含有從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、

Hf、Ta、W、Re、Os及Ir構成群組中選出之至少1種元素之元素D；

更進一步具有前述元素A和前述元素D的化合物之第9相，

前述第6相和前述第9相係透過界面而接合在一起，

前述第9相係露出於外表面上。

26. 如申請專利範圍第25項之奈米尺寸粒子，其中前述元素D係從由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh及Ba構成群組中選出的1種元素。

27. 如申請專利範圍第25項之奈米尺寸粒子，其係更進一步具有前述元素A和前述元素D的化合物之第10相，

前述第10相的一部分或全部皆被前述第6相所覆蓋。

28. 如申請專利範圍第25或27項之奈米尺寸粒子，其中前述第9相及/或前述第10相為由$DA_y(1<y\leqq3)$構成之化合物。

29. 如申請專利範圍第25項之奈米尺寸粒子，其中前述元素A和前述元素D之合計量中所占的前述元素D之原子比率為0.01~25%。

30. 如申請專利範圍第25或27項之奈米尺寸粒子，其中前述元素D係從能夠選擇元素D的群組中選出之2種以上的元素，

在一個前述元素D和前述元素A的化合物之前述第9相及/或前述第10相中係含有其他的前述元素D之固熔體或化合物。

31. 如申請專利範圍第25項之奈米尺寸粒子，其係更進一步含有從由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、

Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中選出之至少 1 種元素之元素 D′，

前述元素 D′為與構成前述第 9 相的前述元素 D 之種類相異的元素，

更進一步具有前述元素 A 和前述元素 D′的化合物之第 11 相，

前述第 6 相和前述第 11 相係透過界面而接合在一起，

前述第 11 相係露出於外表面上。

32. 如申請專利範圍第 31 項之奈米尺寸粒子，其係更進一步具有前述元素 A 和前述元素 D′之化合物的第 12 相，

前述第 12 相的一部分或全部皆被前述第 6 相所覆蓋。

33. 如申請專利範圍第 25 或 31 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 9 相及/或前述第 11 相在界面以外係具有球面狀或多面體狀的表面。

34. 一種奈米尺寸粒子，其係包括：從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出之 2 種的元素之元素 A-1 和元素 A-2、與

從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中選出之至少 1 種元素的元素 D；

具有前述元素 A-1 的單體或固熔體之第 13 相、與

前述元素 A-2 的單體或固熔體之第 14 相、與

前述元素 A-1 和前述元素 D 的化合物之第 15 相；

前述第 13 相和前述第 14 相係透過界面而接合在一起，

前述第 13 相和前述第 15 相係透過界面而接合在一起，

前述第 13 相和前述第 14 相在界面以外係均具有約略球面狀的表面，

前述第 13 相和前述第 14 相和前述第 15 相係均露出於外表面上。

35. 如申請專利範圍第 34 項之奈米尺寸粒子，其中前述元素 A-1 和元素 A-2 係從由 Si、Sn、Al 構成群組中選出的 2 種元素，

前述元素 D 係從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh 及 Ba 構成群組中選出的 1 種元素。

36. 如申請專利範圍第 34 項之奈米尺寸粒子，其係更進一步具有前述元素 A 和前述元素 D 的化合物之第 16 相，

前述第 16 相的一部分或全部係皆被前述第 13 相所覆蓋。

37. 如申請專利範圍第 34 項之奈米尺寸粒子，其係更進一步具有前述元素 A 和前述元素 D 的化合物之第 17 相，

前述第 17 相係透過界面而與前述第 14 相接合在一起並露出於外表面。

38. 如申請專利範圍第 34 項之奈米尺寸粒子，其平均粒徑為 2~500nm。

39. 如申請專利範圍第 34、36、37 項中任一項之奈米尺寸粒子，其在前述第 15 相、前述第 16 相、前述第 17 相中之任一個以上係皆由 $D(A-1)_y$ $(1<y\leqq 3)$構成的化合物。

40. 如申請專利範圍第 34 項之奈米尺寸粒子，其在前述元素 A-1 和前述元素 A-2 和前述元素 D 之合計量中所占的前述元素 D 之原子比率為 0.01~25%。

41. 如申請專利範圍第 34 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 13 相係經添加磷或硼的矽。

42. 如申請專利範圍第 34 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 13 相係含有氧，

在前述第 13 相中所含的氧之原子比率為 $AO_z(0<z<1)$。

43. 如申請專利範圍第 34 項之奈米尺寸粒子，其係更進一步包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出之 1 種元素的元素 A-3，

前述元素 A-3 係與前述元素 A-1 和前述元素 A-2 之種類相異的元素，

具有前述元素 A-3 的單體或固熔體之第 18 相，

前述第 13 相和前述第 18 相係透過界面而接合在一起，

前述第 18 相在界面以外係具有約略球面狀的表面，

前述第 18 相係露出於外表面上。

44. 如申請專利範圍第 34 或 36 項之奈米尺寸粒子，其中前述元素 D 係從能夠選擇元素 D 之群組中選出的 2 種以上之元素，

在一個前述元素 D 和前述元素 A 的化合物之前述第 15 相及/或前述第 16 相中係含有其他的前述元素 D 之固熔體或化合物。

45. 如申請專利範圍第 34 項之奈米尺寸粒子，其係更進一步包括從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素之元素 D′，

前述元素 D′係與構成前述第 15 相的前述元素 D 之種類

相異的元素，

更進一步具有前述元素 A-1 和前述元素 D′的化合物之第 19 相，

前述第 13 相和前述第 19 相係透過界面而接合在一起，

前述第 19 相係露出於外表面上。

46. 如申請專利範圍第 45 項之奈米尺寸粒子，其係更進一步具有前述元素 A 和前述元素 D′的化合物之第 20 相，

前述第 20 相的一部分或全部係被前述第 13 相所覆蓋。

47. 如申請專利範圍第 34 或 45 項之奈米尺寸粒子，其中前述第 15 相及/或前述第 19 相在界面以外係具有球面狀或多面體狀的表面。

48. 如申請專利範圍第 1、16、34 項中任一項之奈米尺寸粒子，其在以 63.7MPa 壓縮粉體粒子的條件下，粉體導電率為 4×10^{-8}[S/cm]以上。

49. 一種鋰離子二次電池用負極材料，其係包括以如申請專利範圍第 1、16、34 項中任一項所記載之奈米尺寸粒子為負極活性物質。

50. 如申請專利範圍第 49 項之鋰離子二次電池用負極材料，其係更進一步具有導電助劑，前述導電助劑係從由 C、Cu、Ni 及 Ag 構成群組中選出的至少 1 種的粉末。

51. 如申請專利範圍第 50 項之鋰離子二次電池用負極材料，其中前述導電助劑係含有碳奈米角。

52. 一種鋰離子二次電池用負極，其係使用如申請專利範圍第 49 項所記載之鋰離子二次電池用負極材料而成。

53. 一種鋰離子二次電池，其特徵在於具有：

可吸留及釋放鋰離子的正極、與

如申請專利範圍第 52 項所記載之負極、及

配置在前述正極和前述負極之間的隔離材，並

在具有鋰離子傳導性的電解質中，設置有前述正極、前述負極及前述隔離材。

54. 一種奈米尺寸粒子之製造方法，其特徵在於：

將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 1 種元素、與從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，

經由奈米尺寸的液滴而得到奈米尺寸粒子。

55. 一種奈米尺寸粒子之製造方法，其特徵在於具備：

將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 1 種元素、與從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，並

經由奈米尺寸之液滴而得到奈米尺寸粒子之工程；及

將前述奈米尺寸粒子予以氧化之工程。

56. 一種奈米尺寸粒子之製造方法，其特徵在於具備：

將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 1 種元素、與

從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出的至少 1 種元素、與

從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，並

經由奈米尺寸之液滴而得到奈米尺寸粒子之工程。

57. 一種奈米尺寸粒子之製造方法，其特徵在於：

將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 2 種元素、與從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，並

經由奈米尺寸之液滴而得到奈米尺寸粒子。

58. 一種奈米尺寸粒子之製造方法，其特徵在於：

將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 2 種元素、與

從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，並

經由奈米尺寸之液滴而得到奈米尺寸粒子。

59. 一種奈米尺寸粒子之製造方法，其特徵在於：

將包括從由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 構成群組中選出的至少 2 種元素、與

從由 Cu、Ag 及 Au 構成群組中選出的至少 1 種元素、與

從由 Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑭系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os 及 Ir 構成群組中選出的至少 1 種元素之原料，予以電漿化，並

經由奈米尺寸之液滴而得到奈米尺寸粒子。

八、圖式：

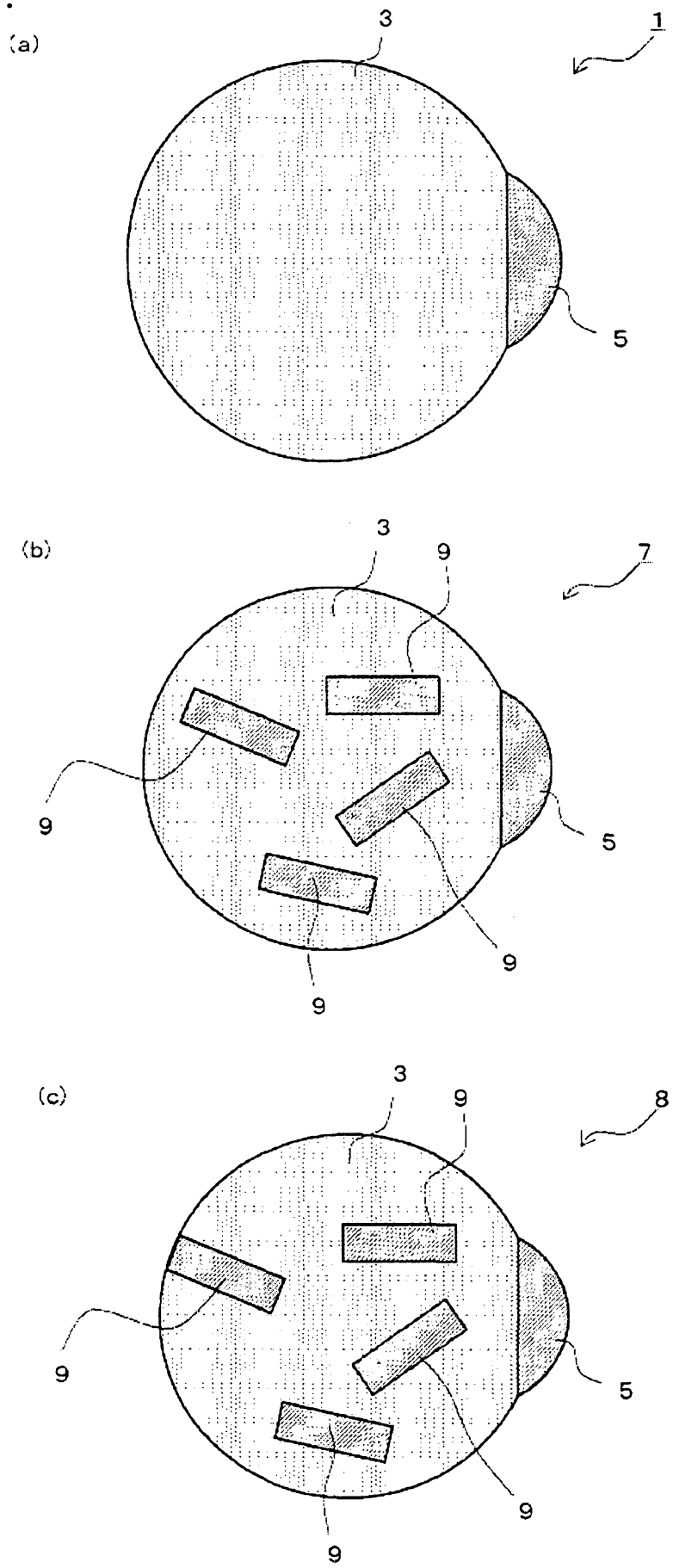


圖 1

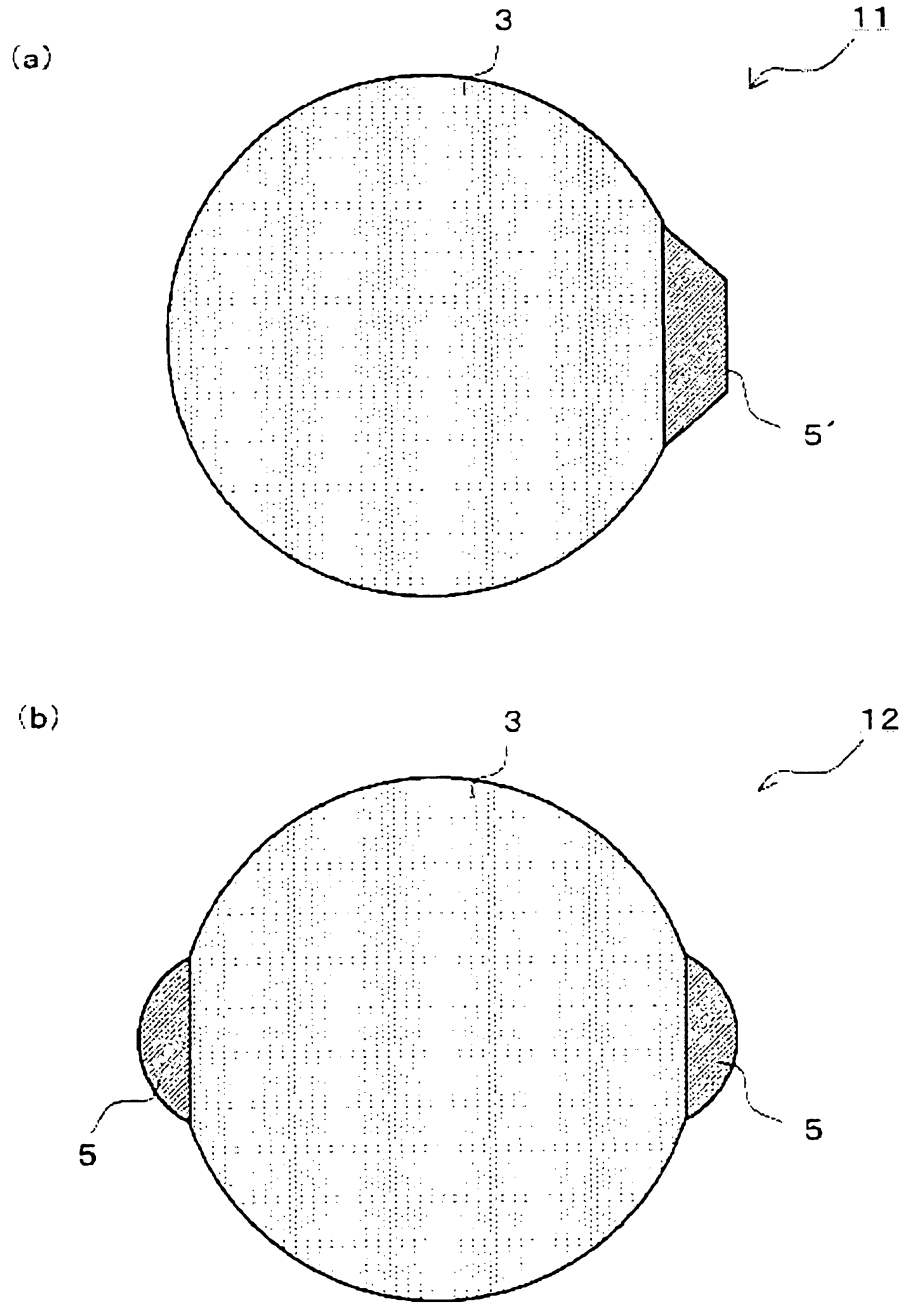


圖 2

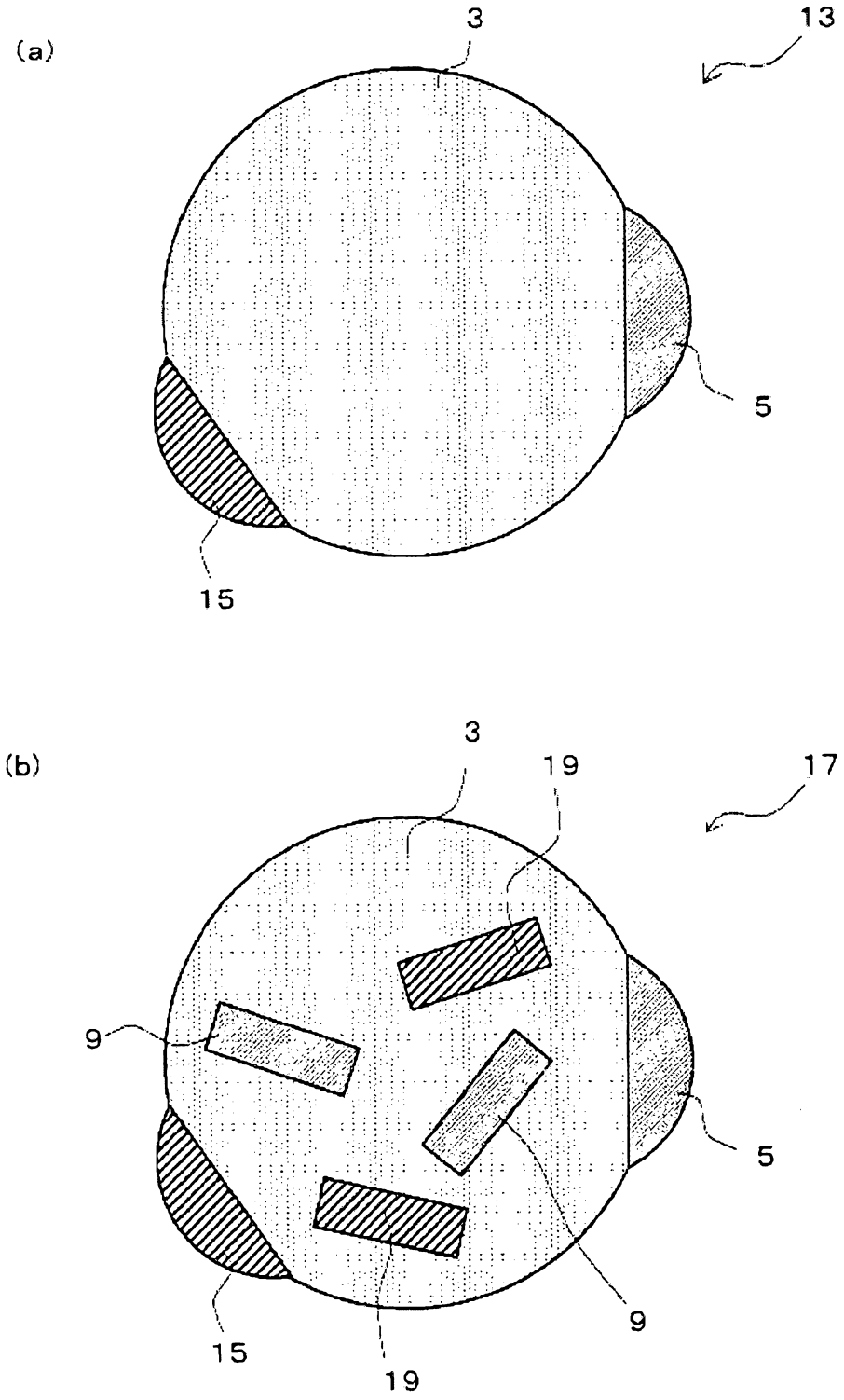


圖 3

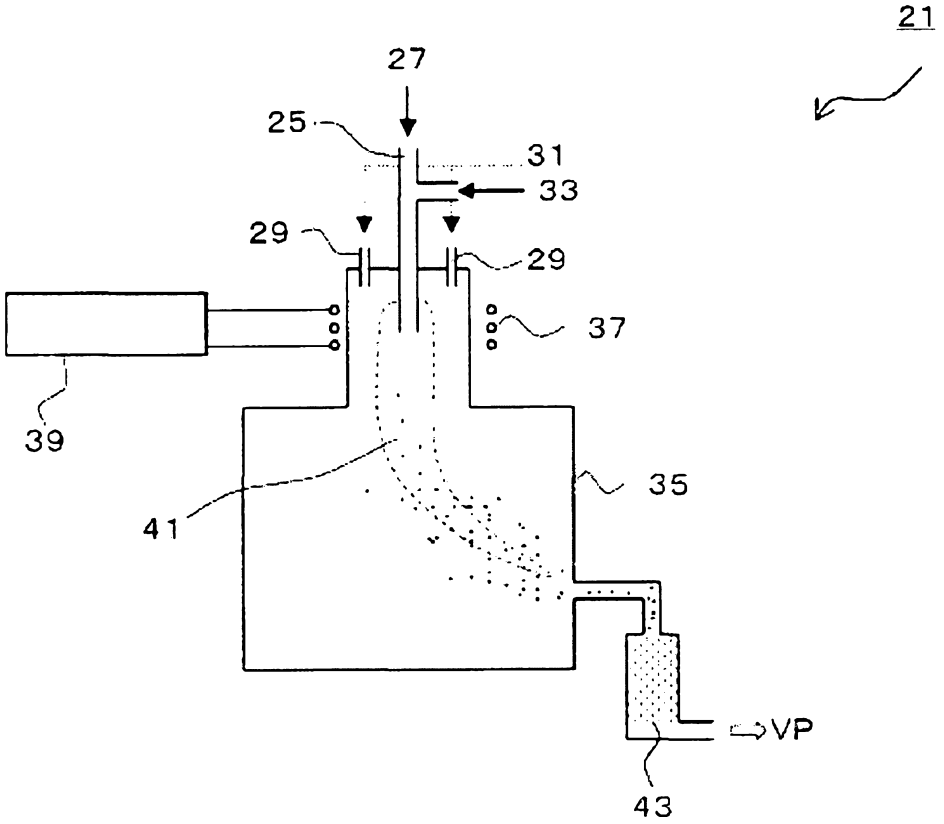


圖 4

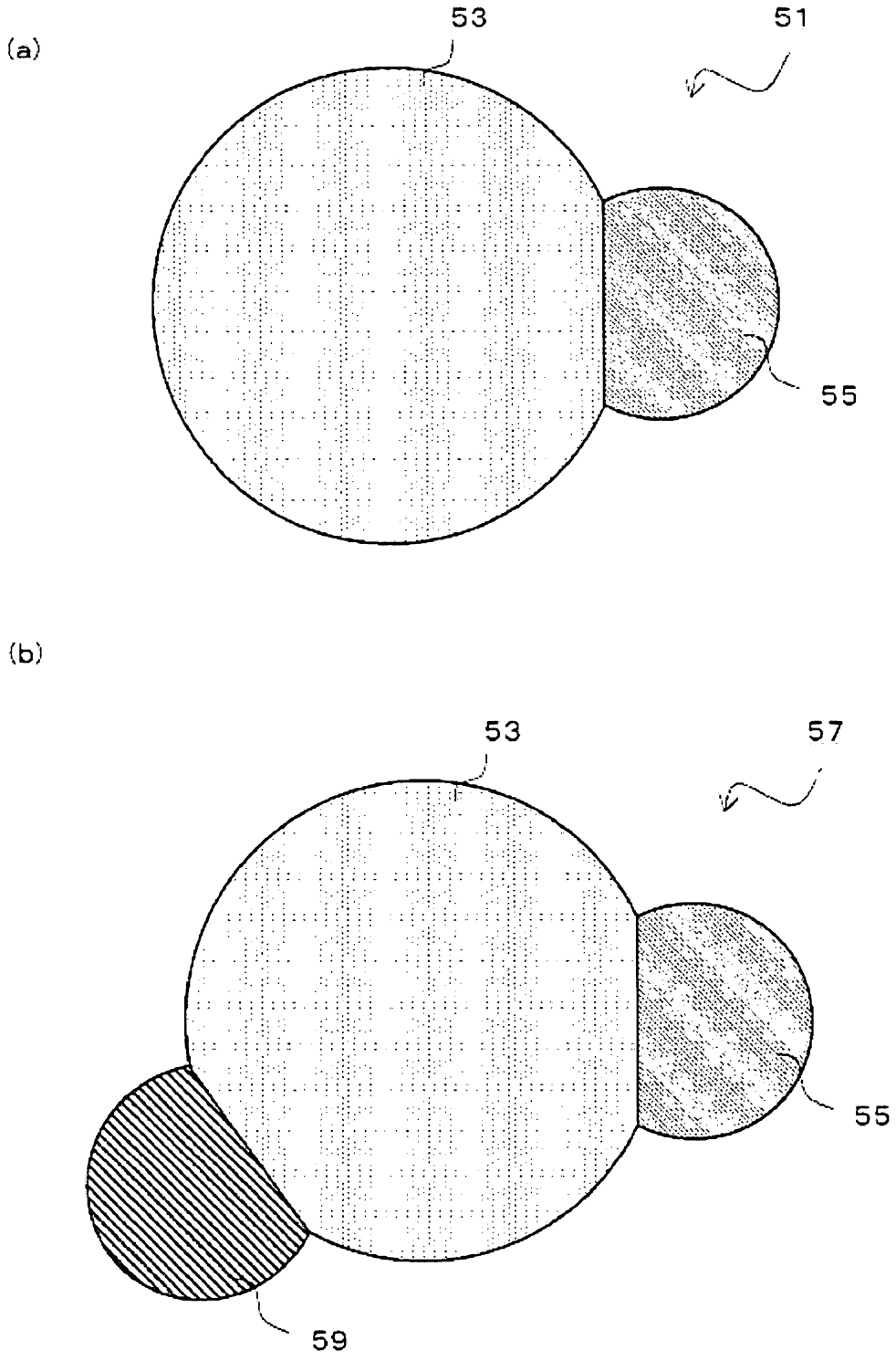


圖 5

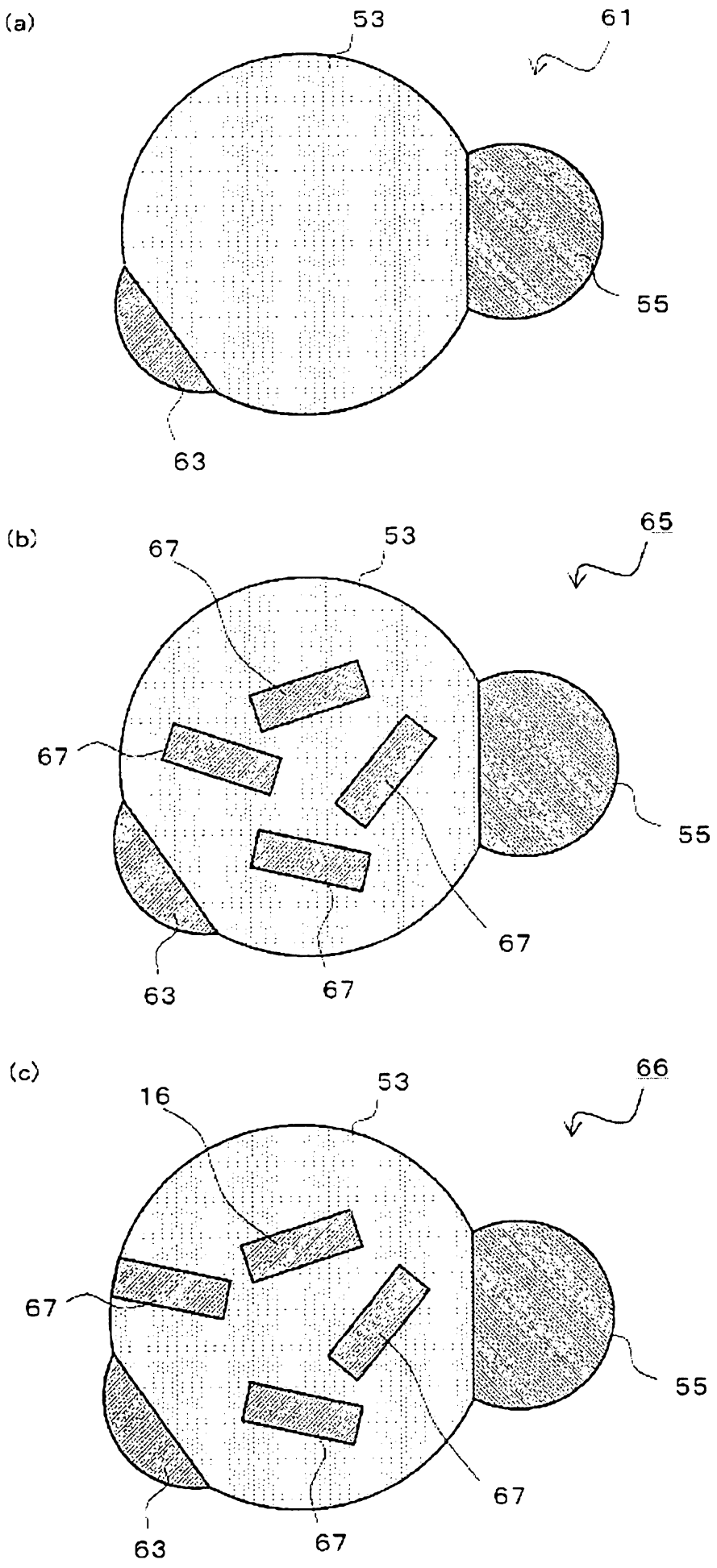


圖 6

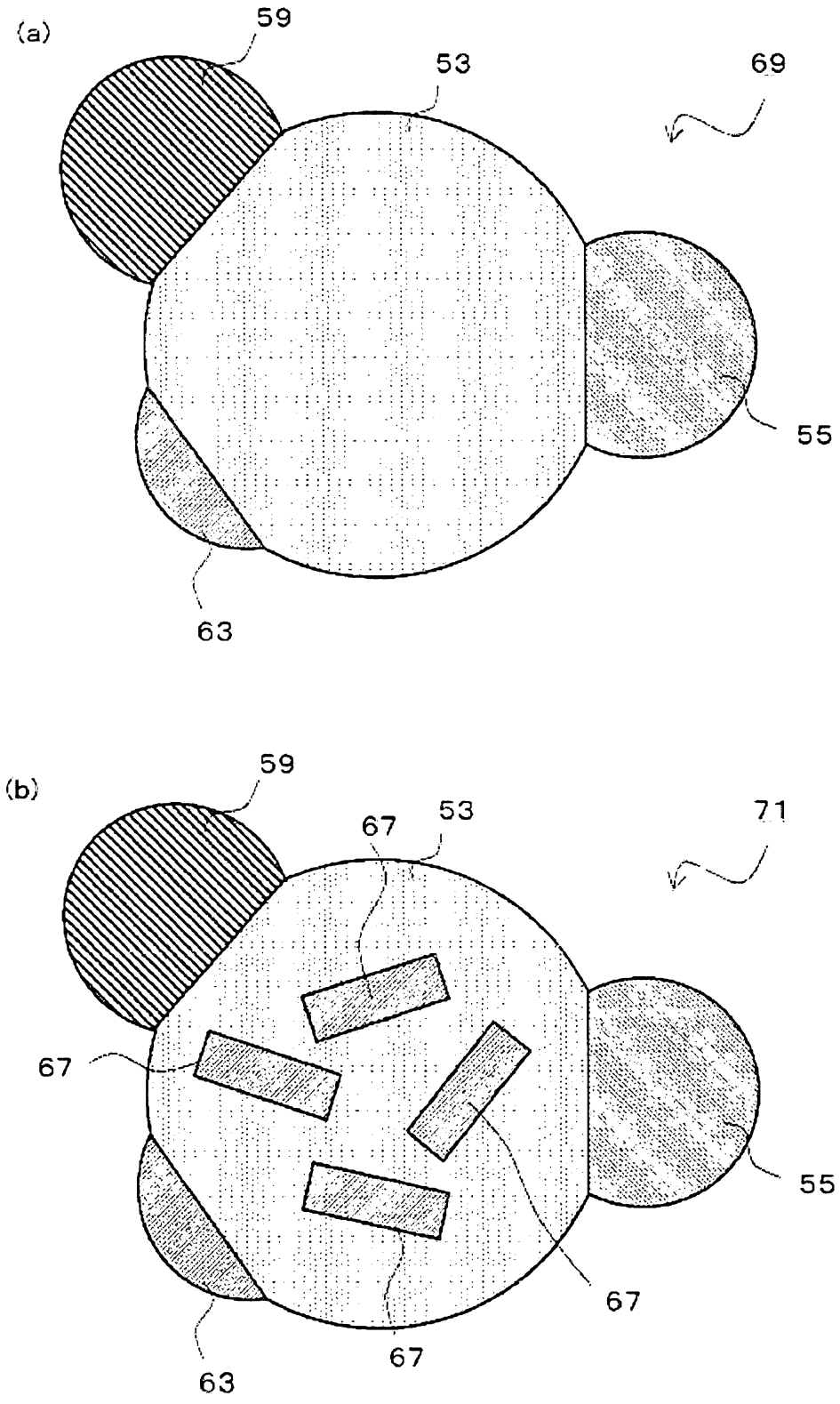


圖 7

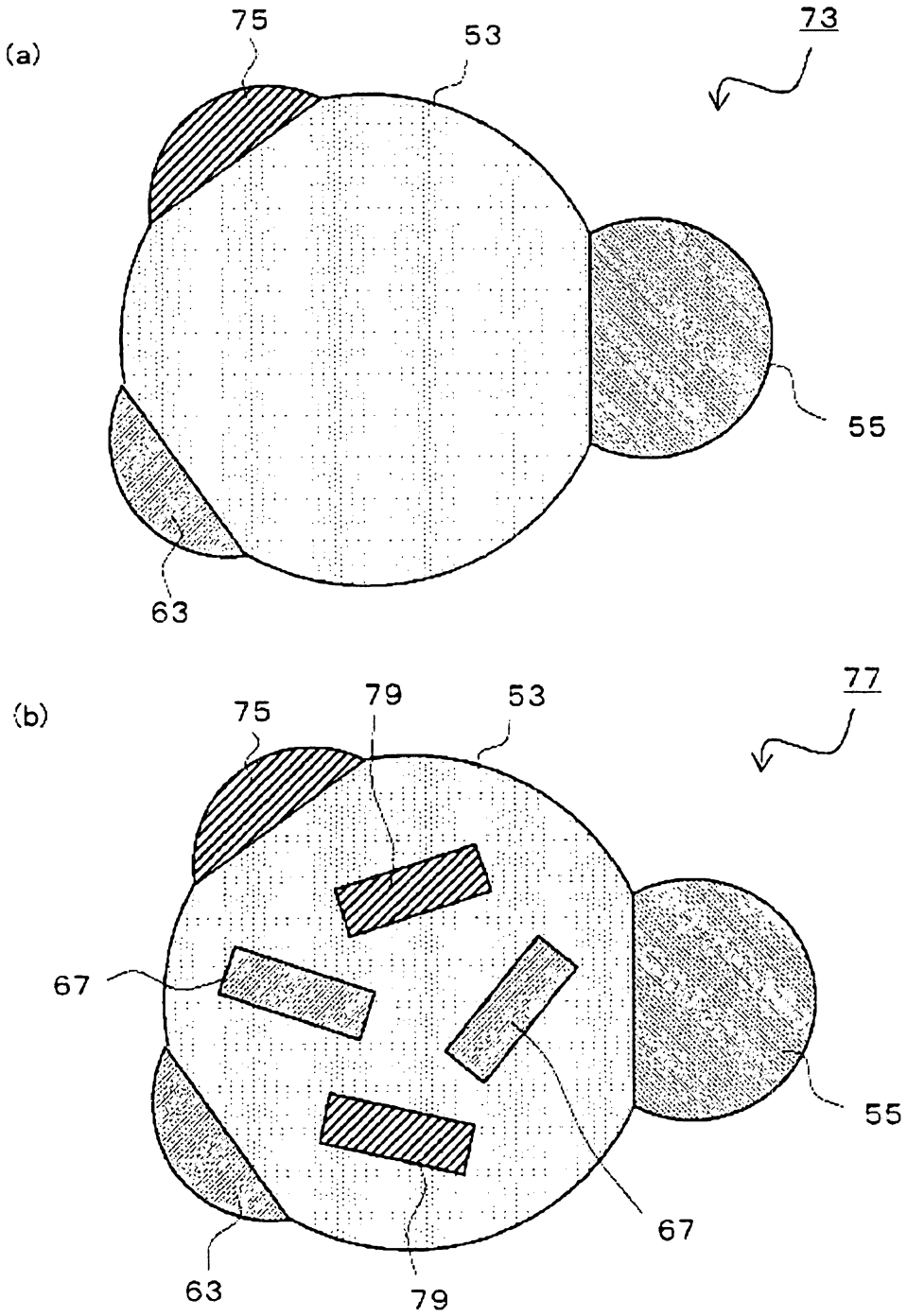


圖 8

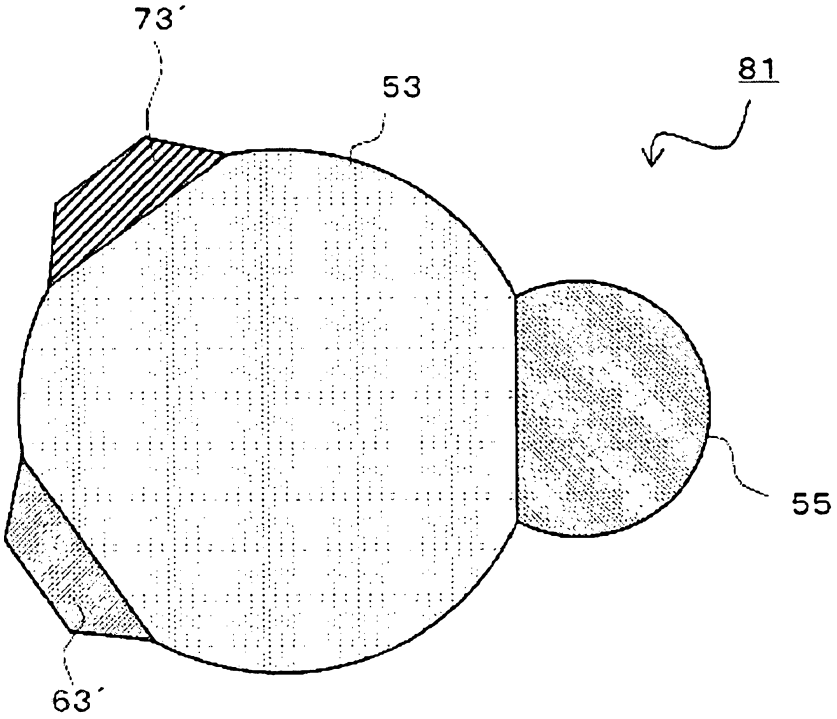


圖 9

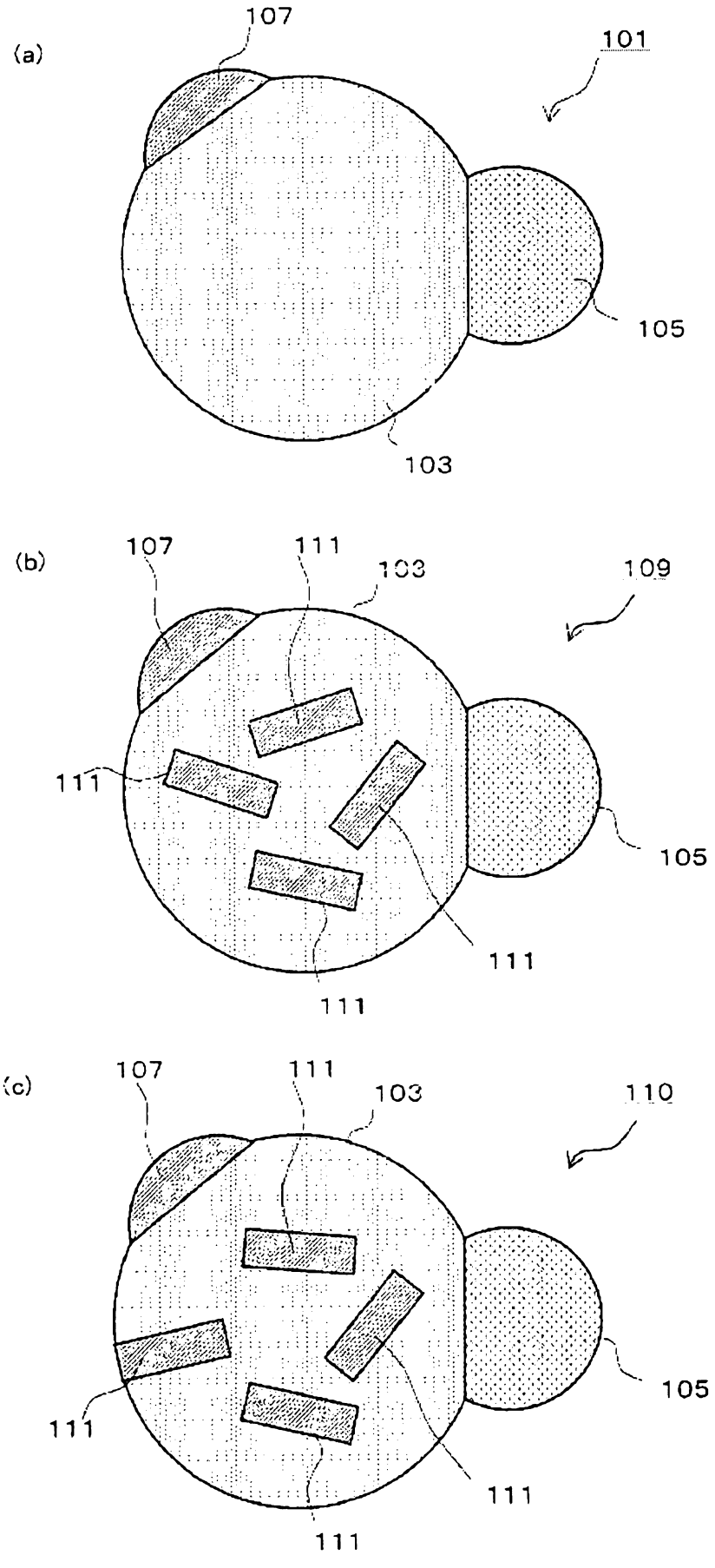

(a)
107
101
105
103
(b)
107
111
103
109
111
105
111
111
(c)
107
111
103
110
111
105
111
111

圖 10

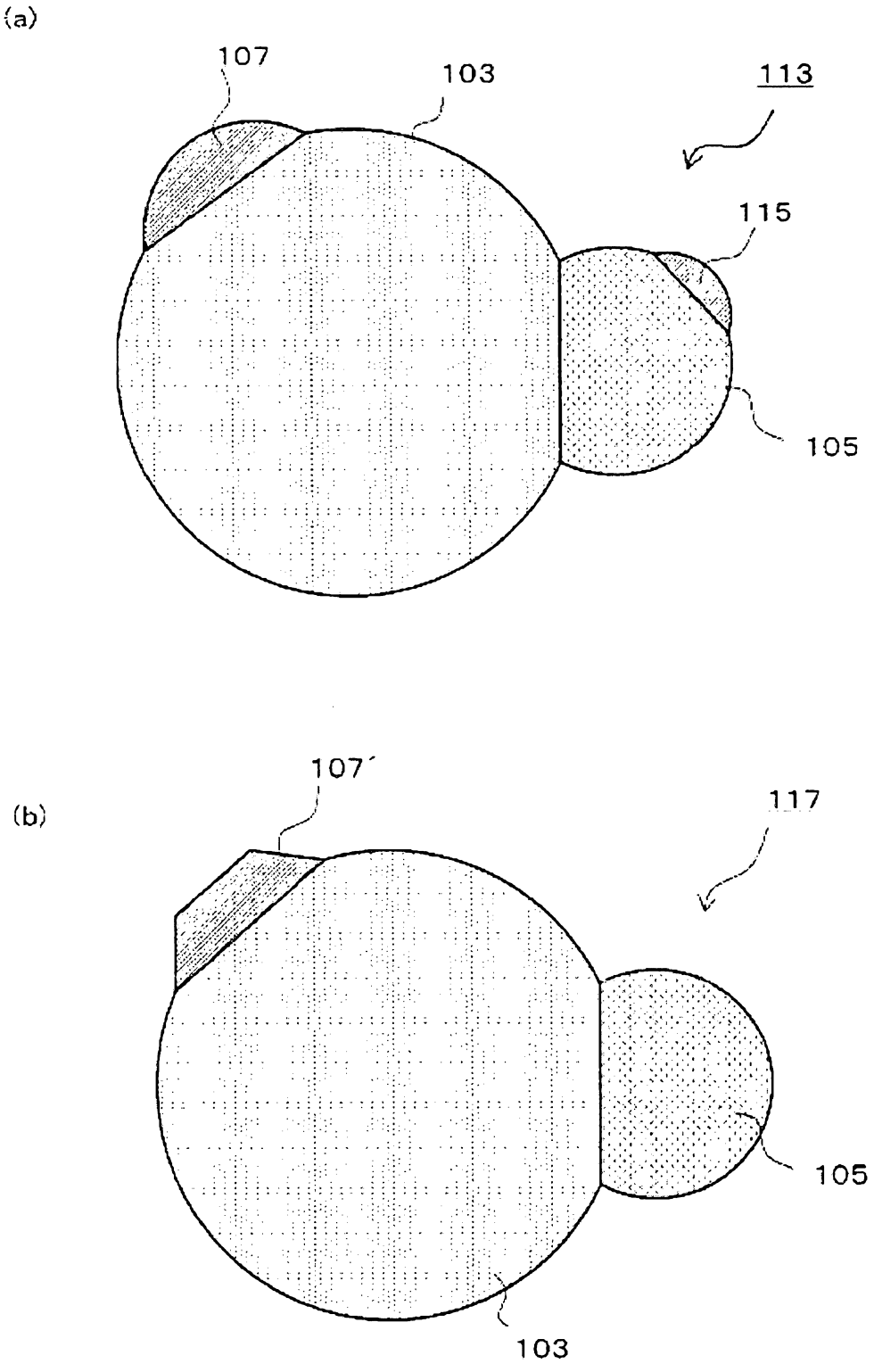


圖 11

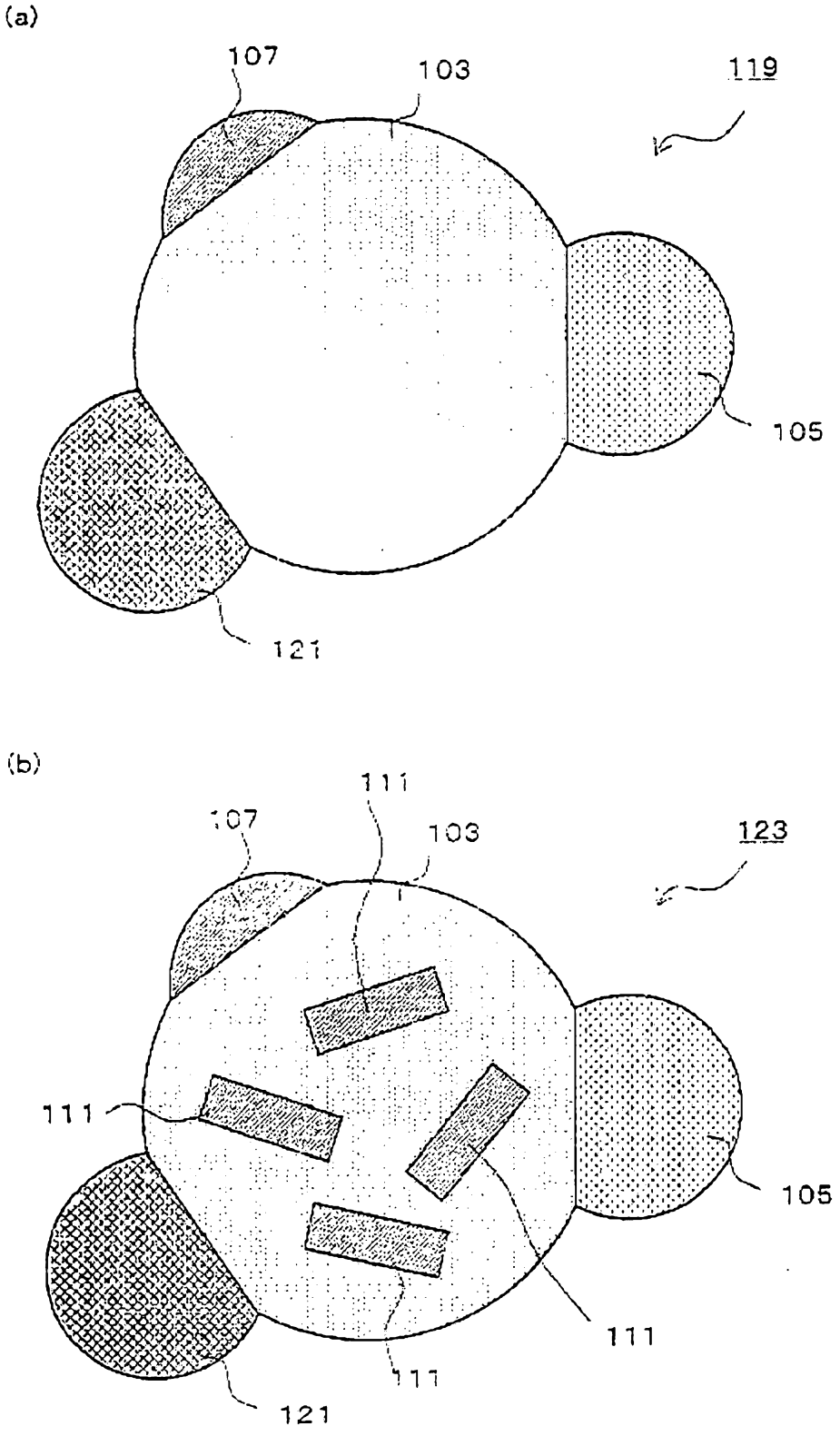


圖 12

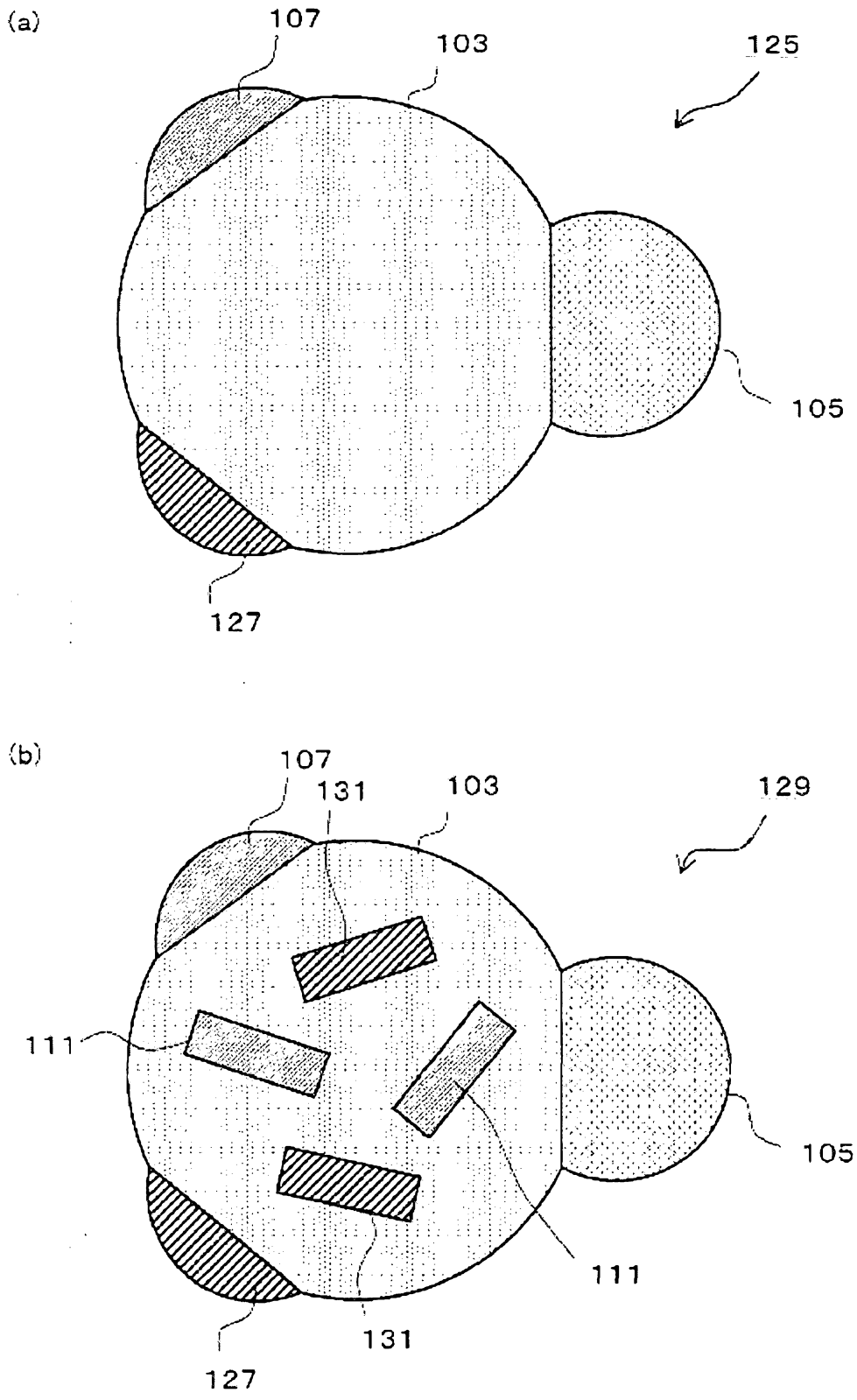


圖 13

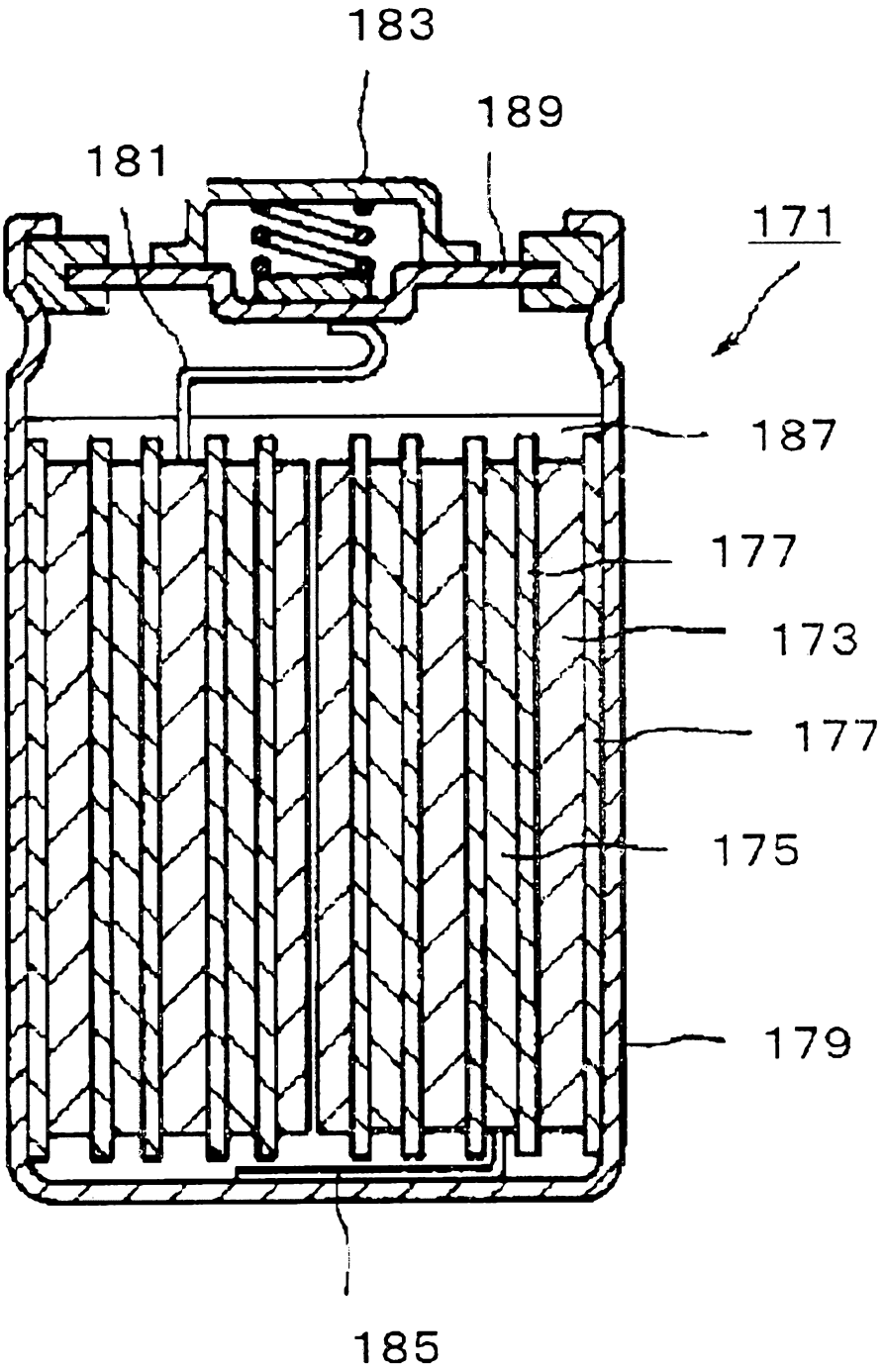


圖 14

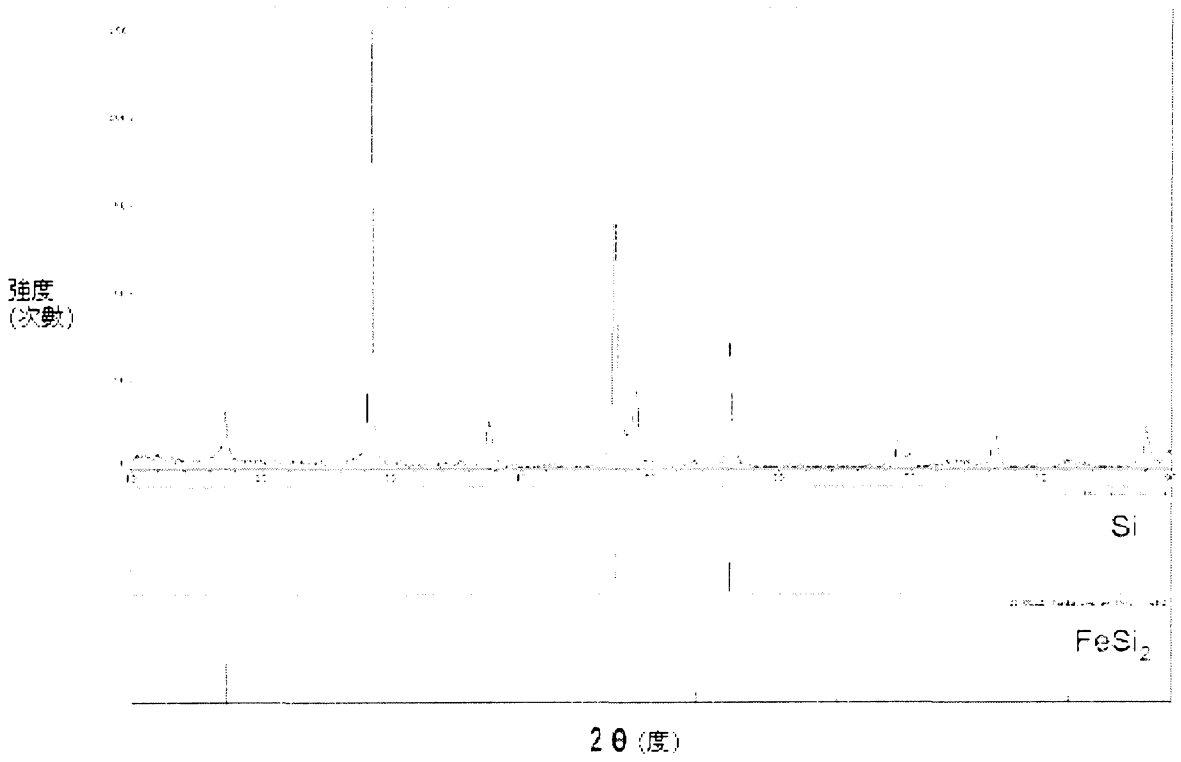


圖 15

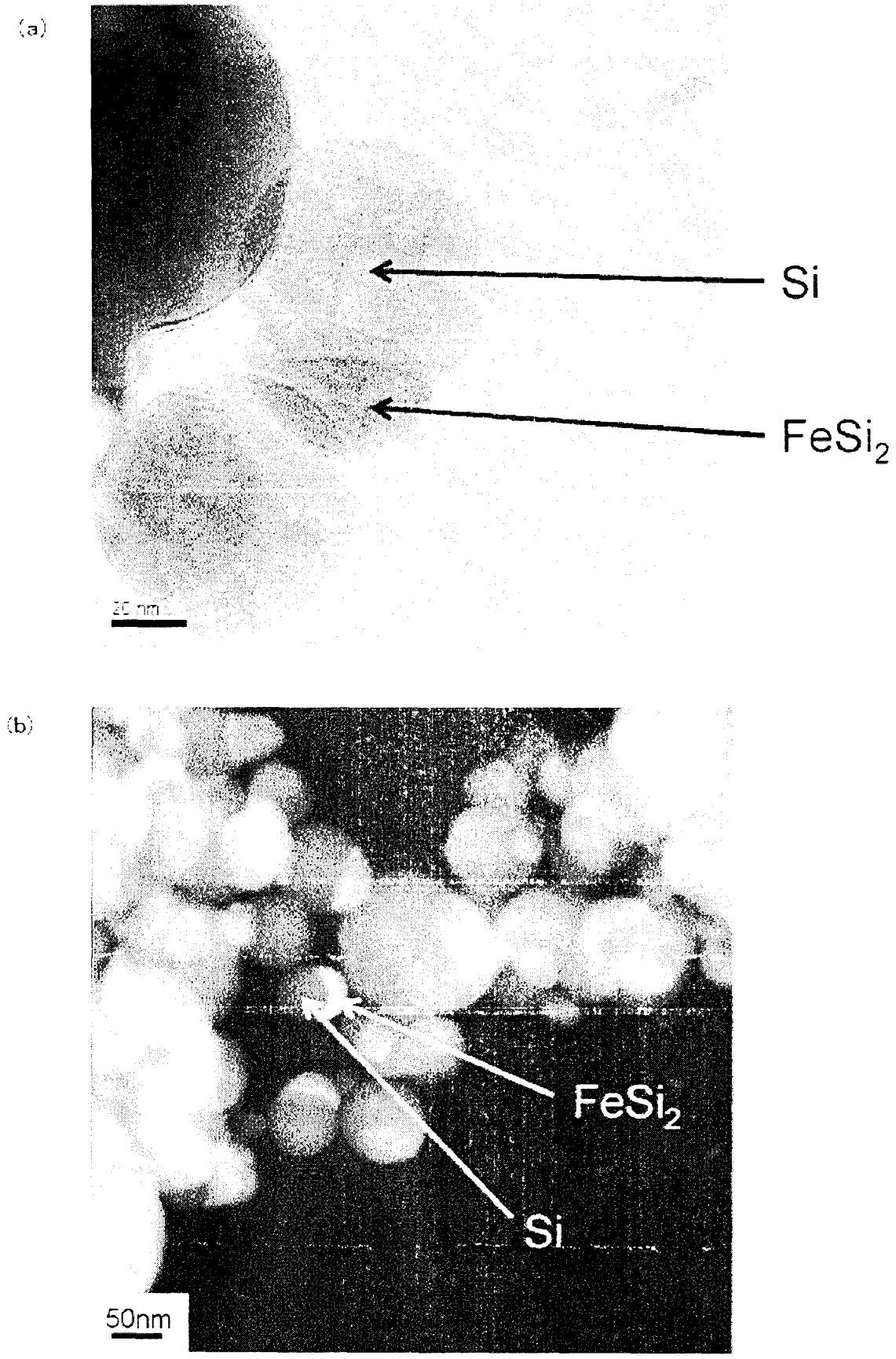


圖 16

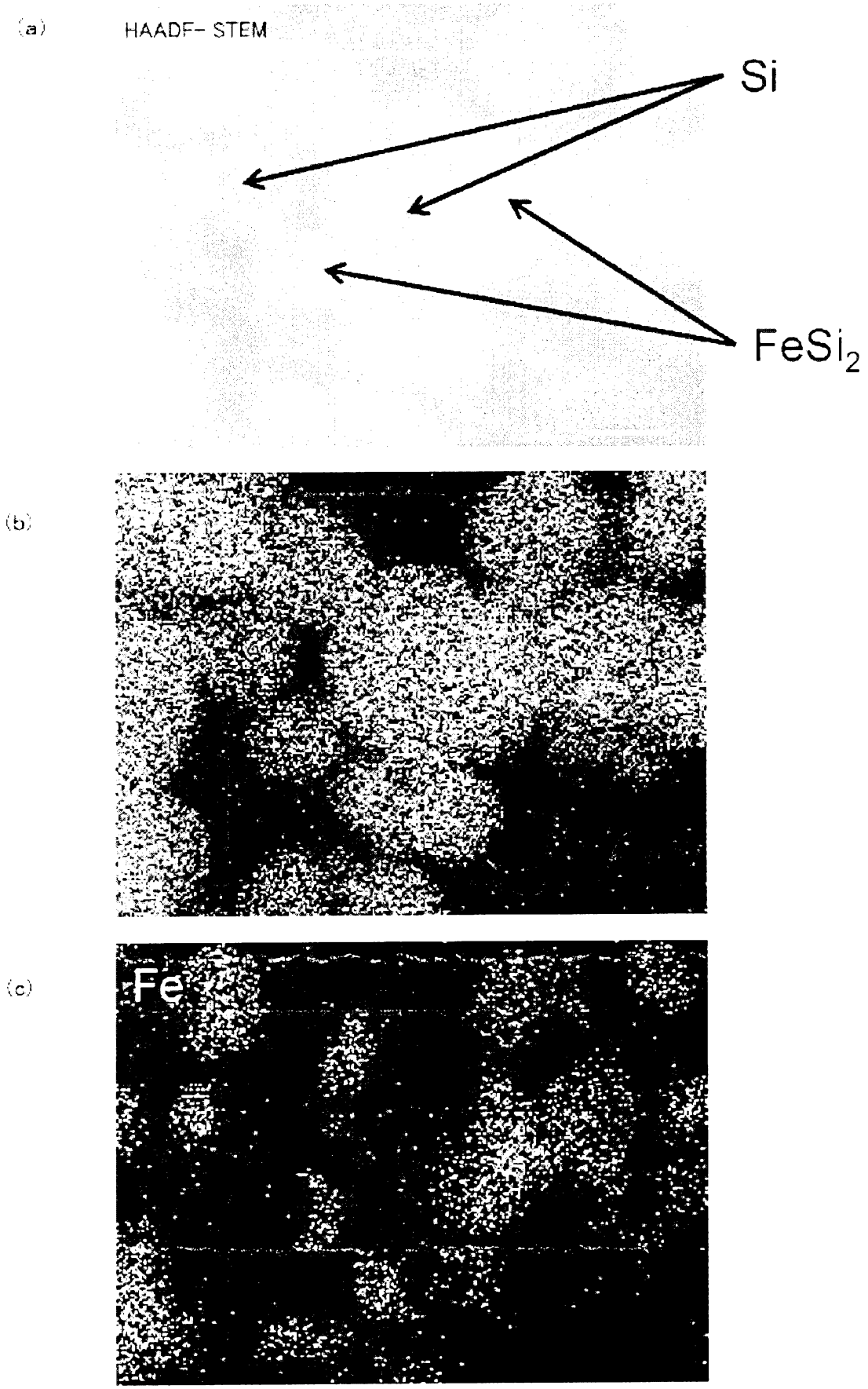
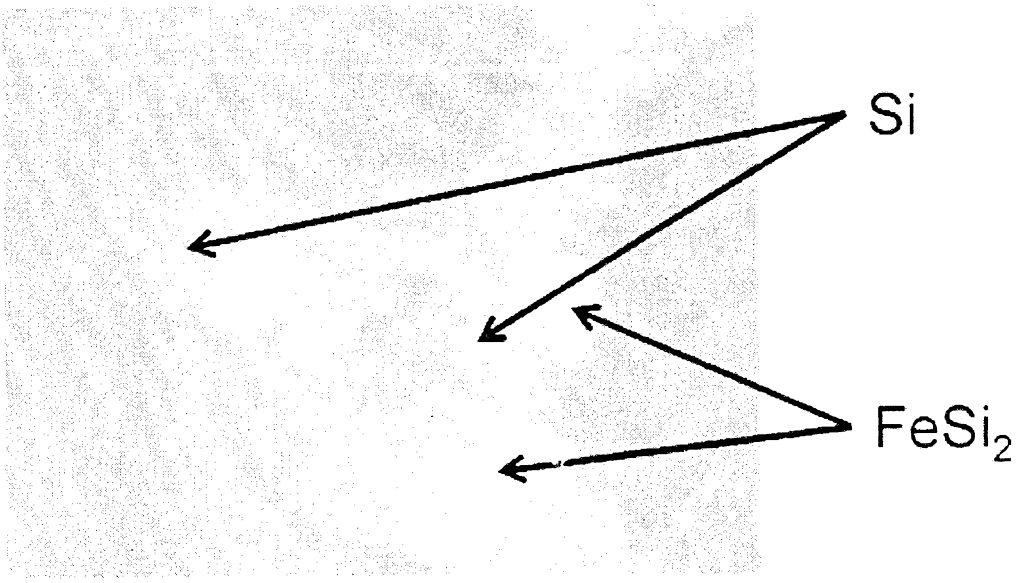
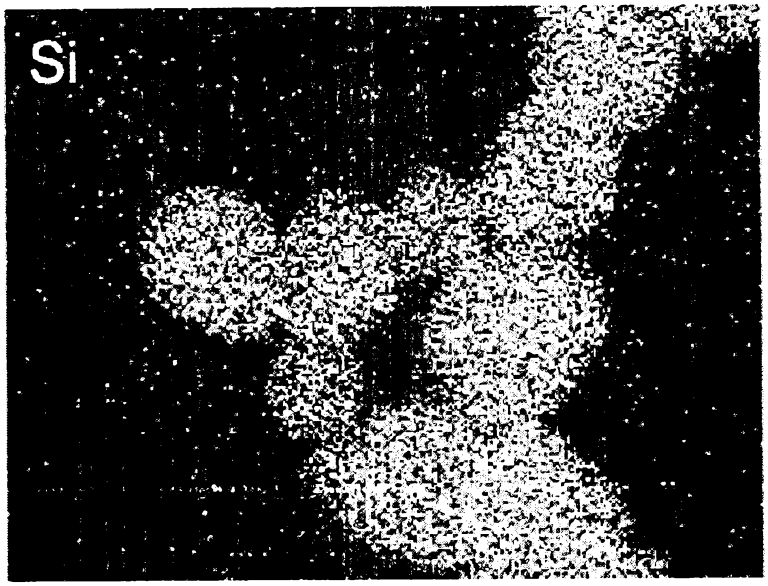


圖 17

(a)



(b)



(c)

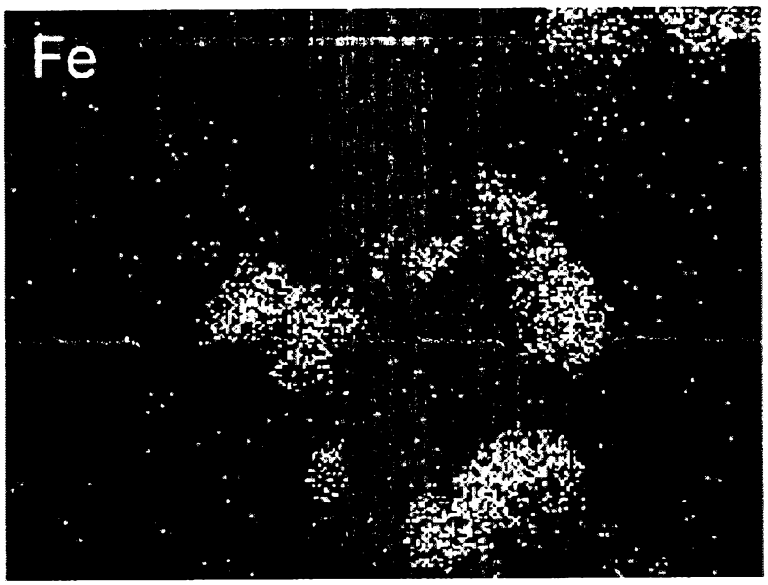


圖 18

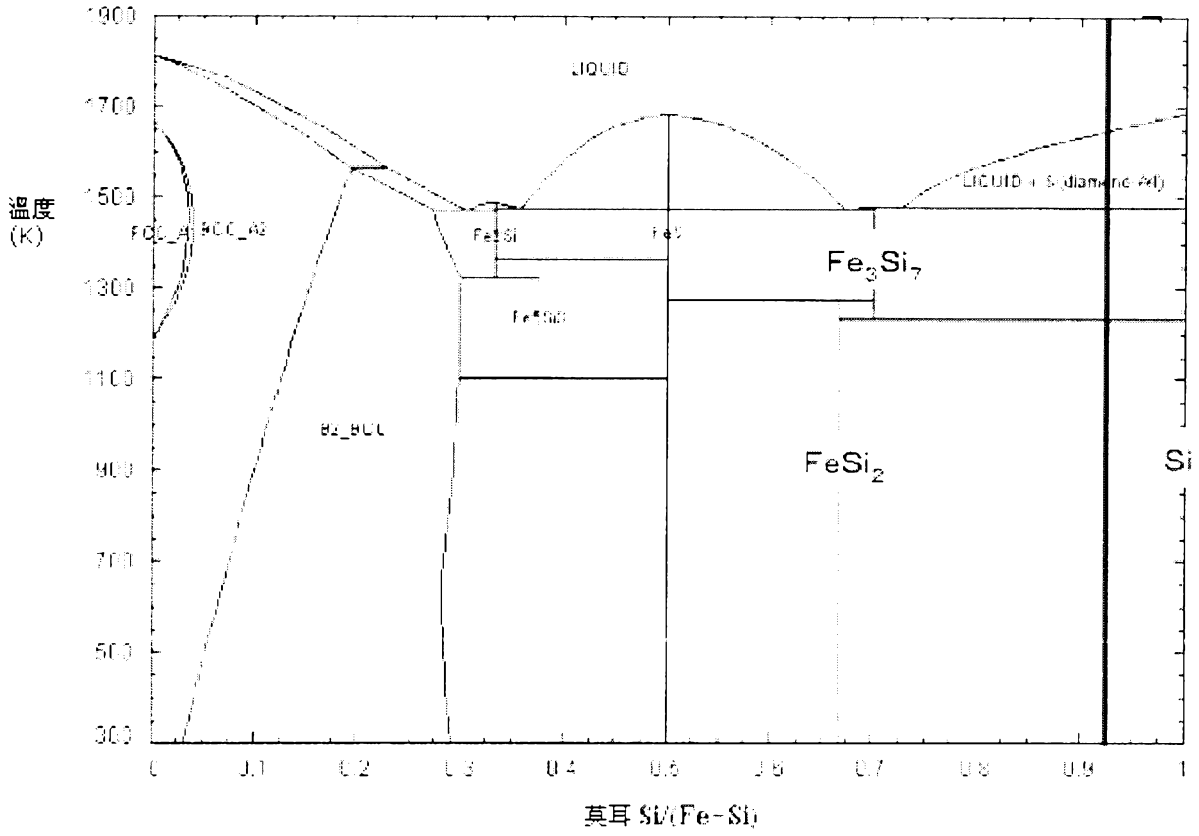

Fe - Si
LIQUID
LIQUID + S (diamond-A4)
FCC_A1#BCC_A2
Fe3Si
Fe5Si3
B2_BCC
Fe3Si7
FeSi2
Si
溫度
(K)
1900
1700
1500
1300
1100
900
700
500
300
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
莫耳 Si/(Fe-Si)

圖 19

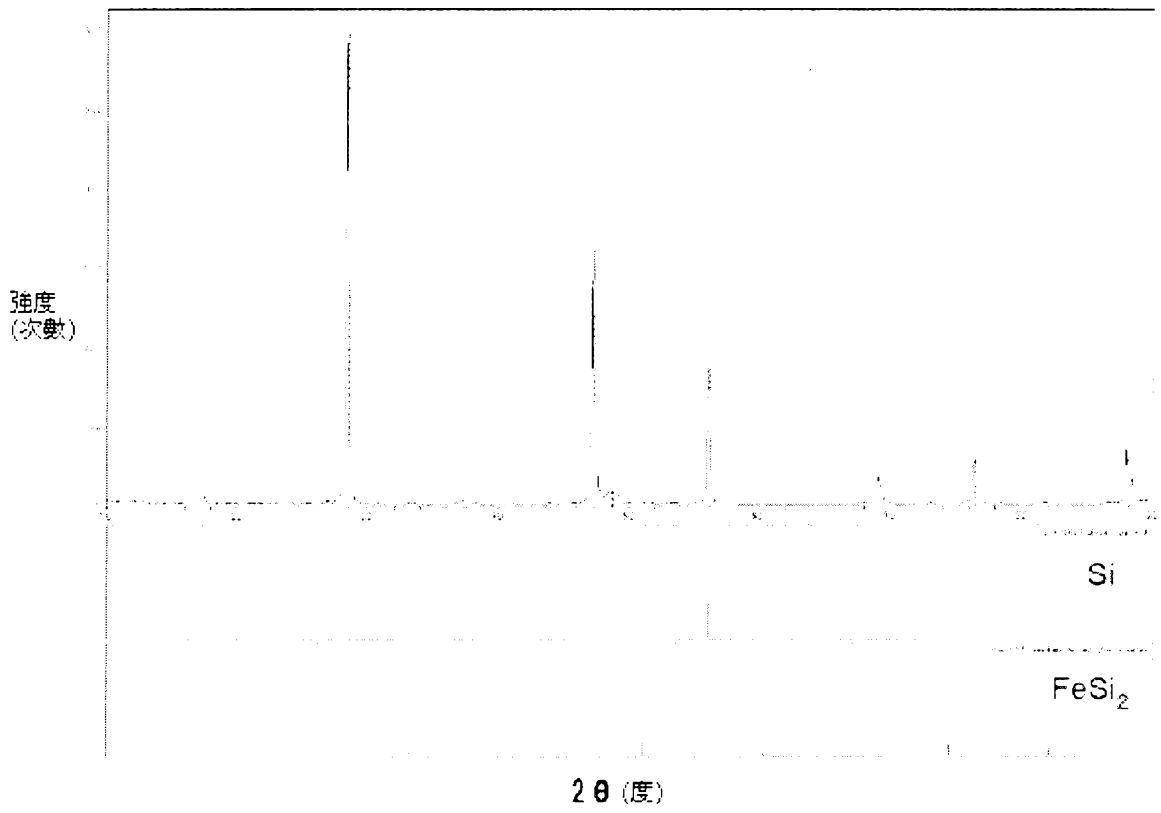

強度
(次數)
Si
FeSi2
2θ (度)

圖 20

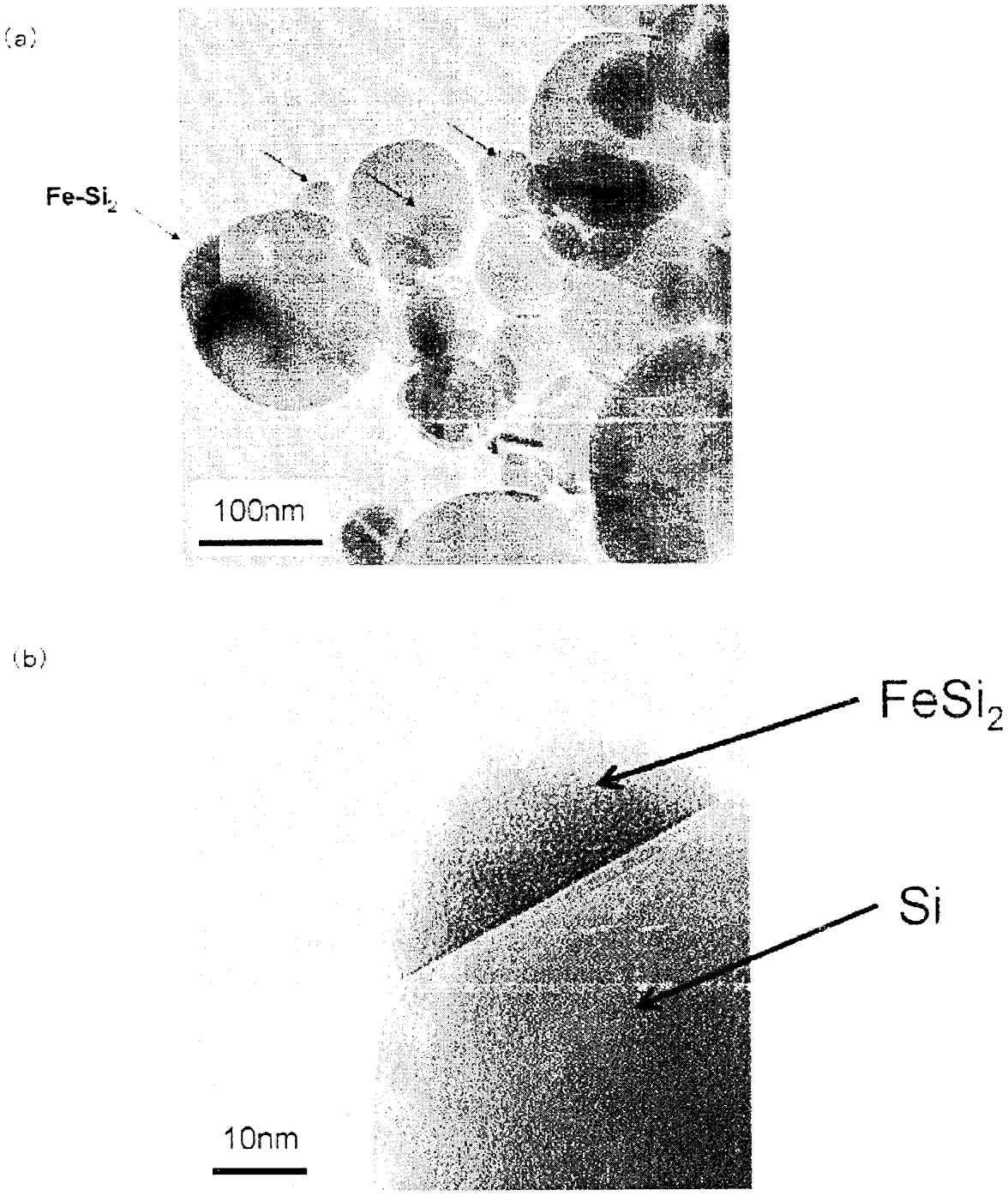


圖 21

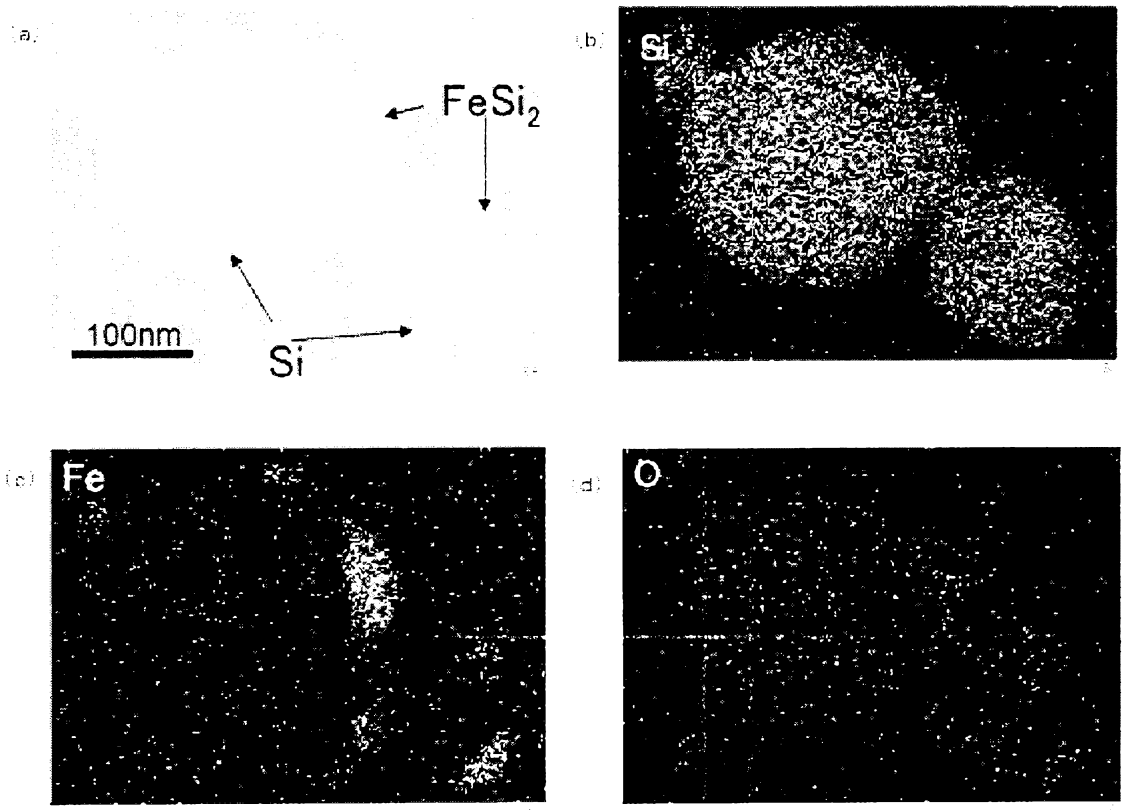


圖 22

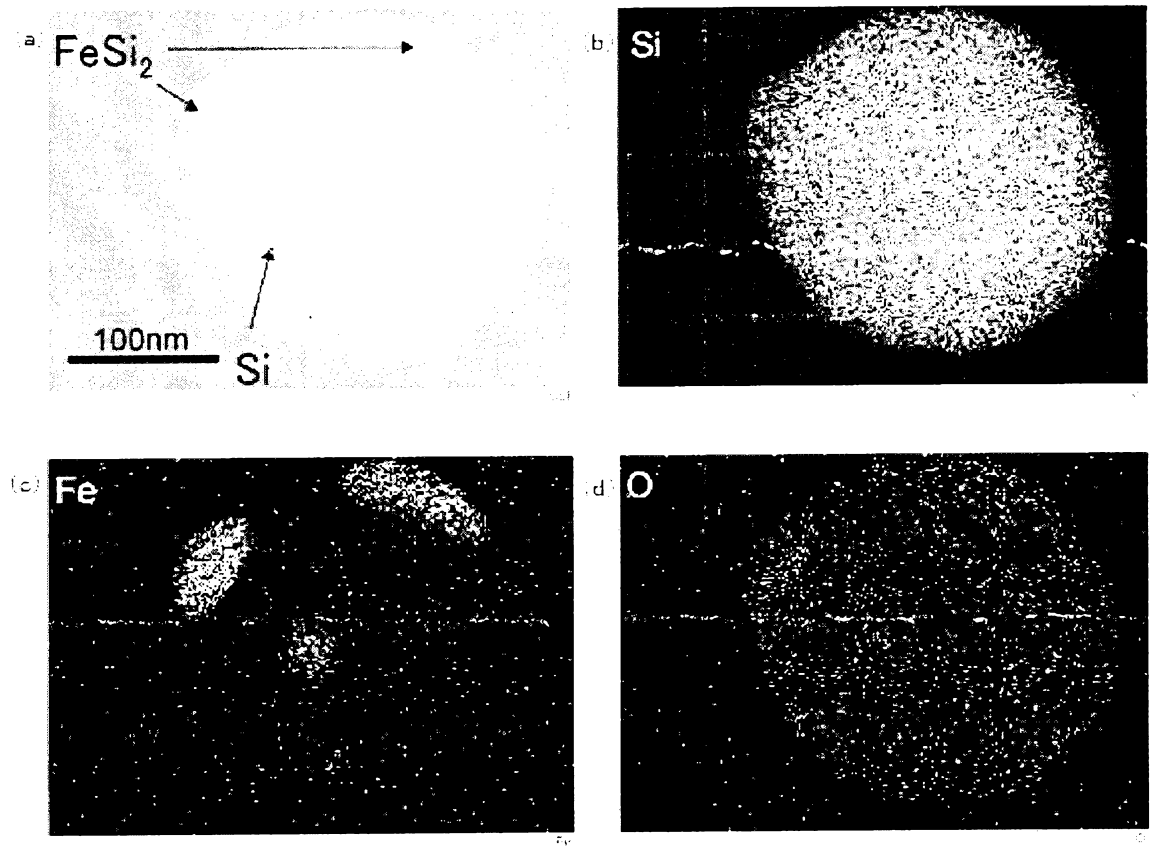


圖 23

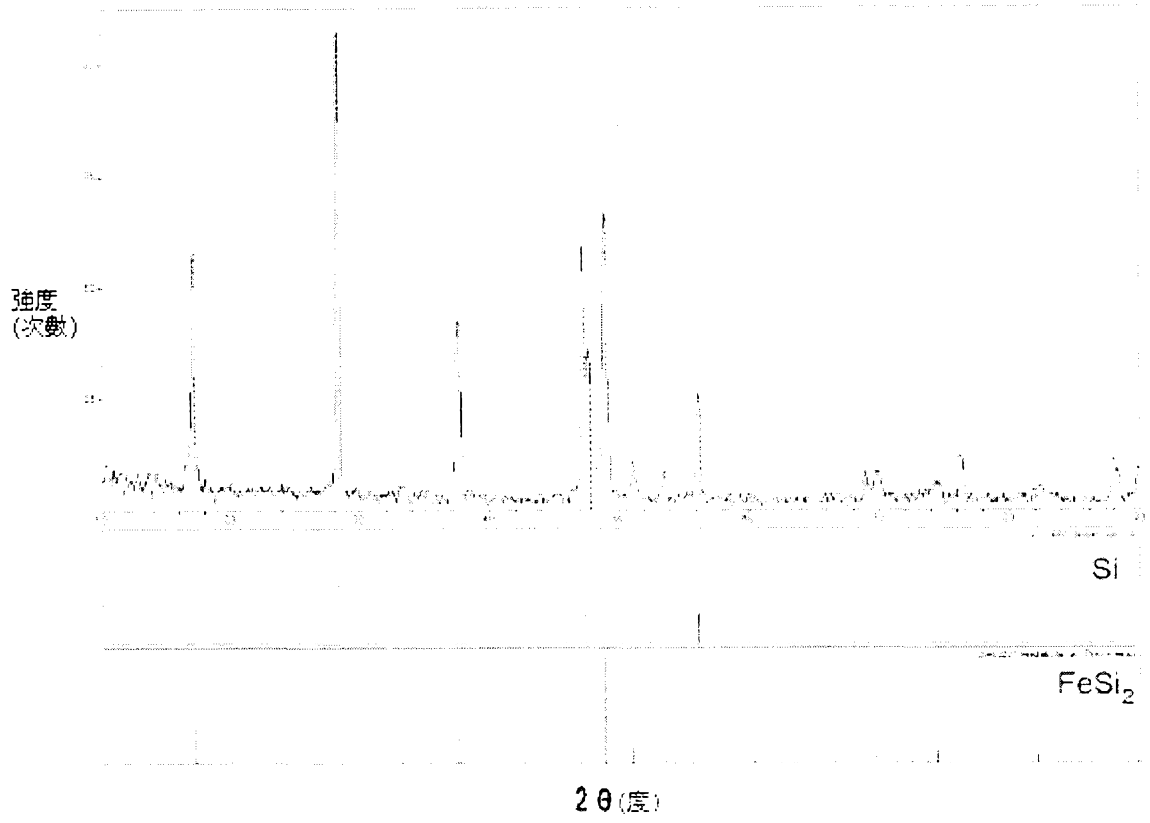


圖 24

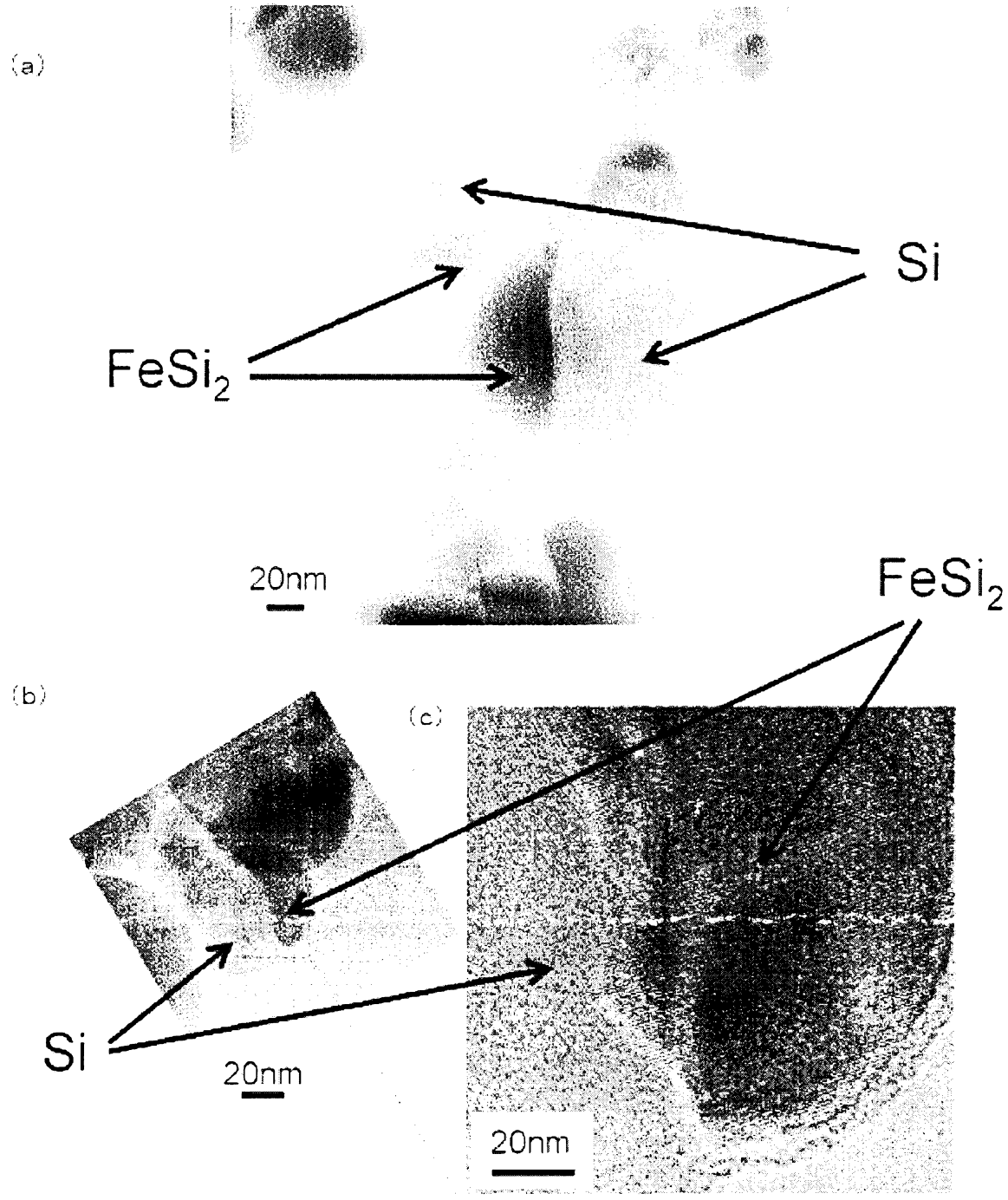
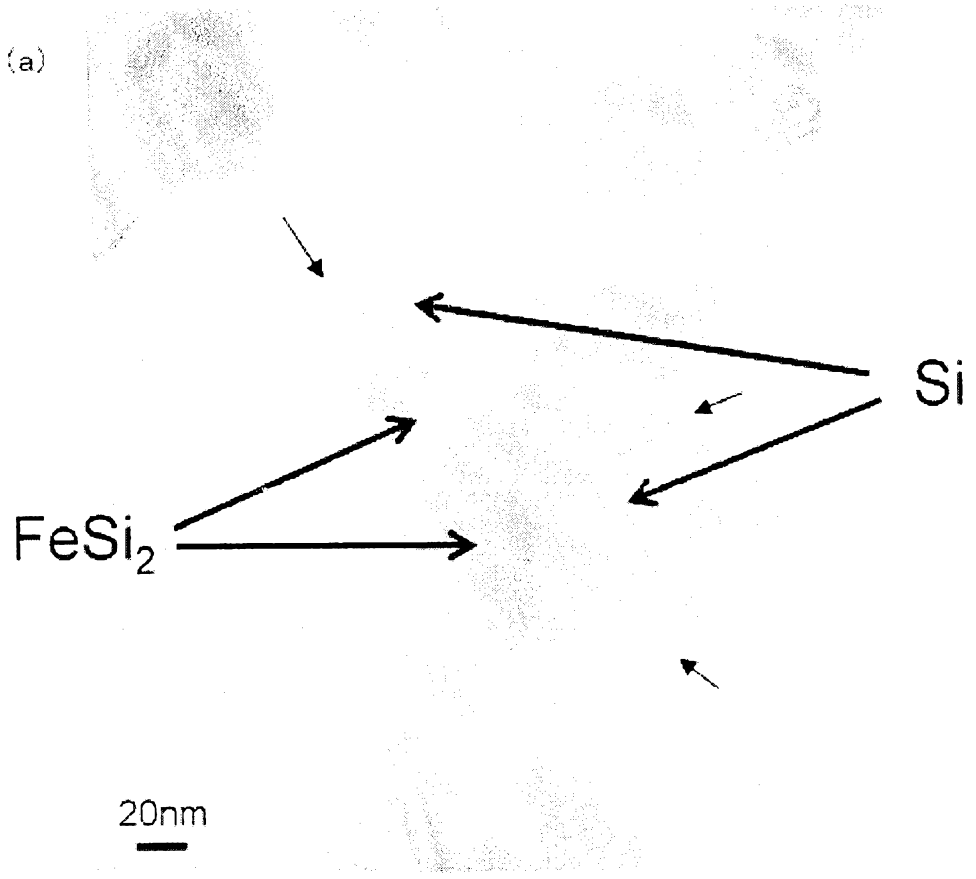


圖 25



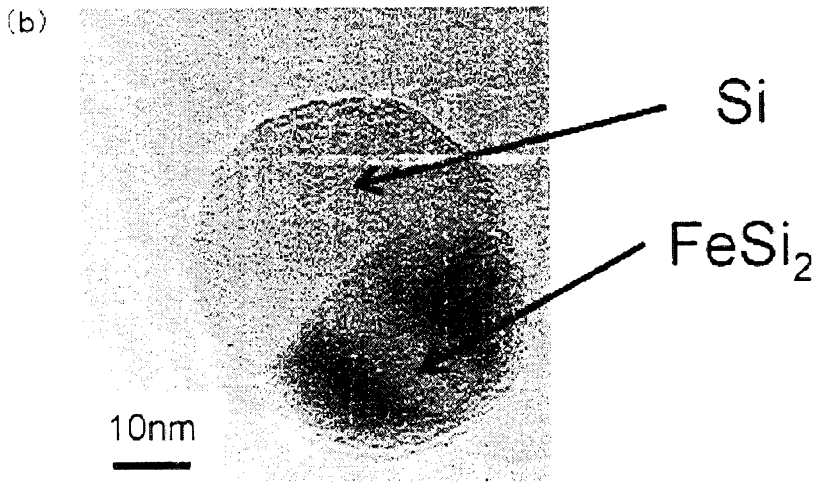


圖 26

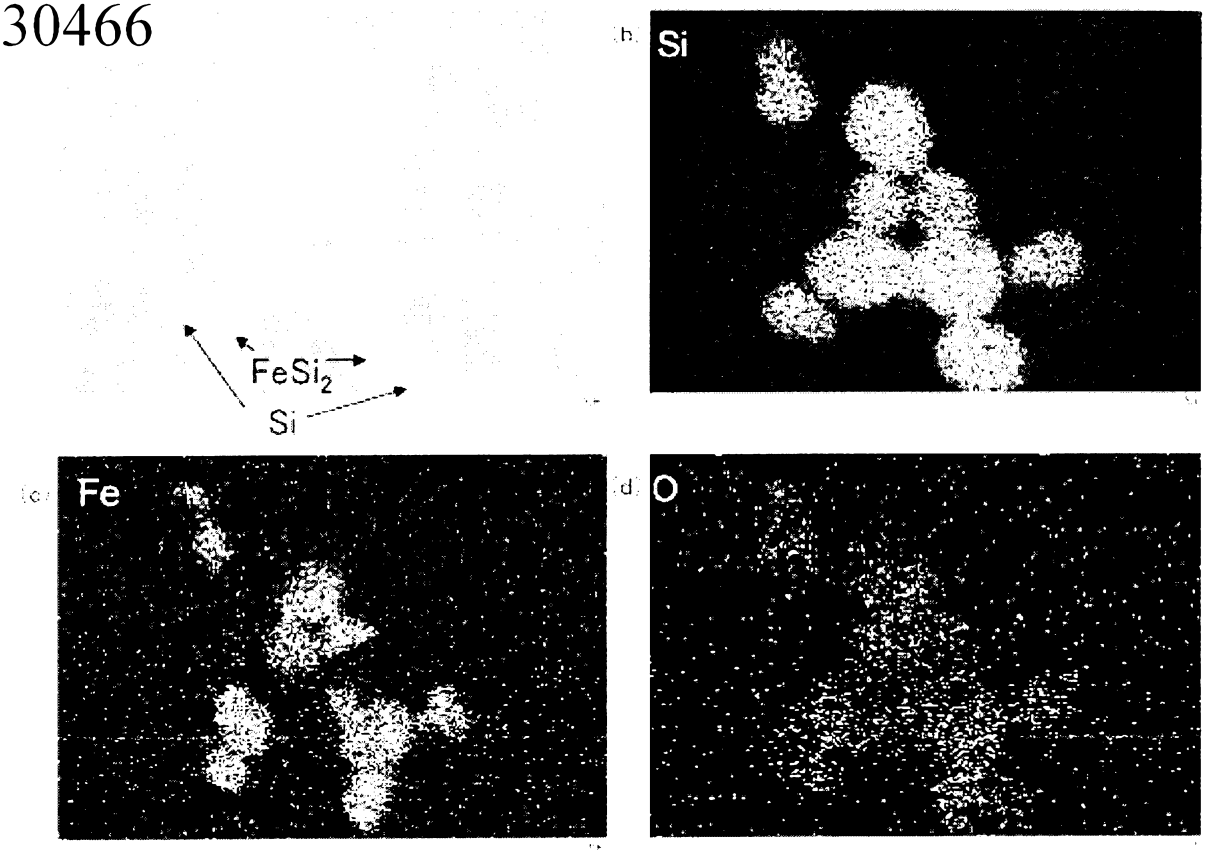

(b)
Si
FeSi2
Si
(c)
Fe
(d)
O

圖 27

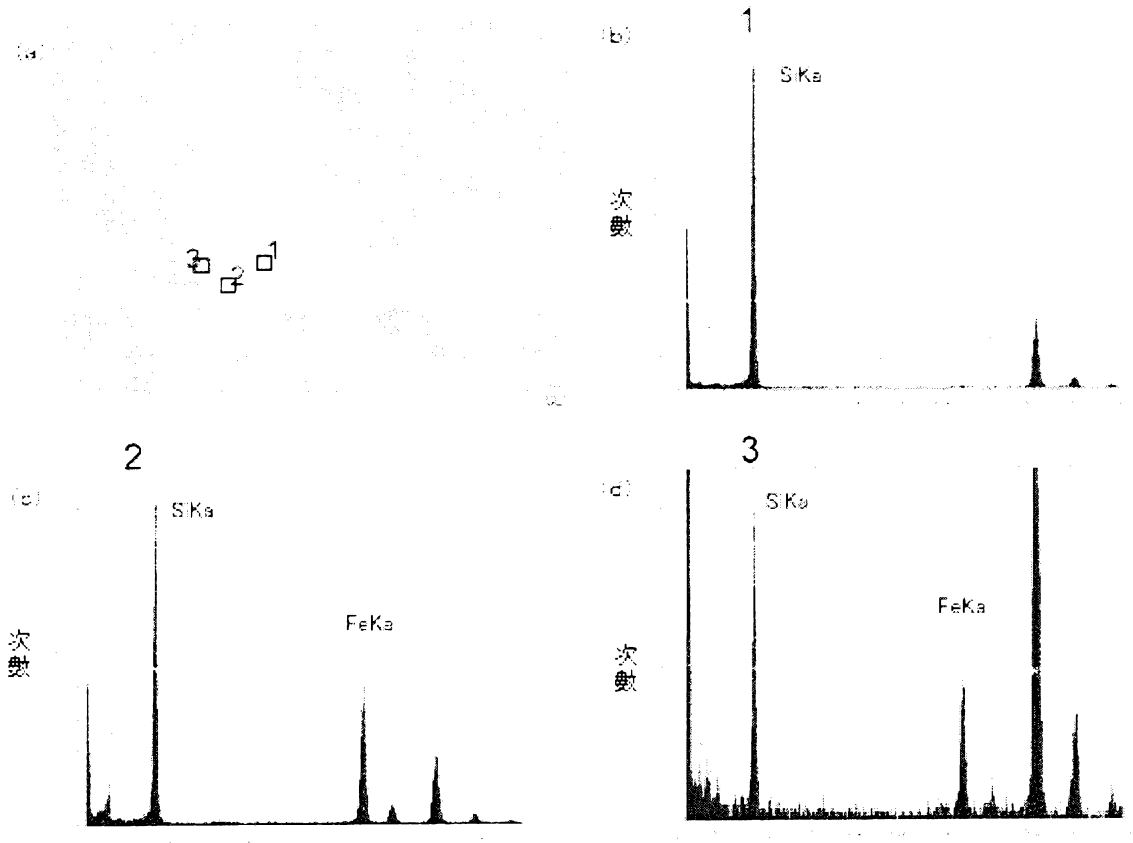

(a)
3
2
1
(b)
1
Si Ka
次數
(c)
2
Si Ka
Fe Ka
次數
(d)
3
Si Ka
Fe Ka
次數

圖 28

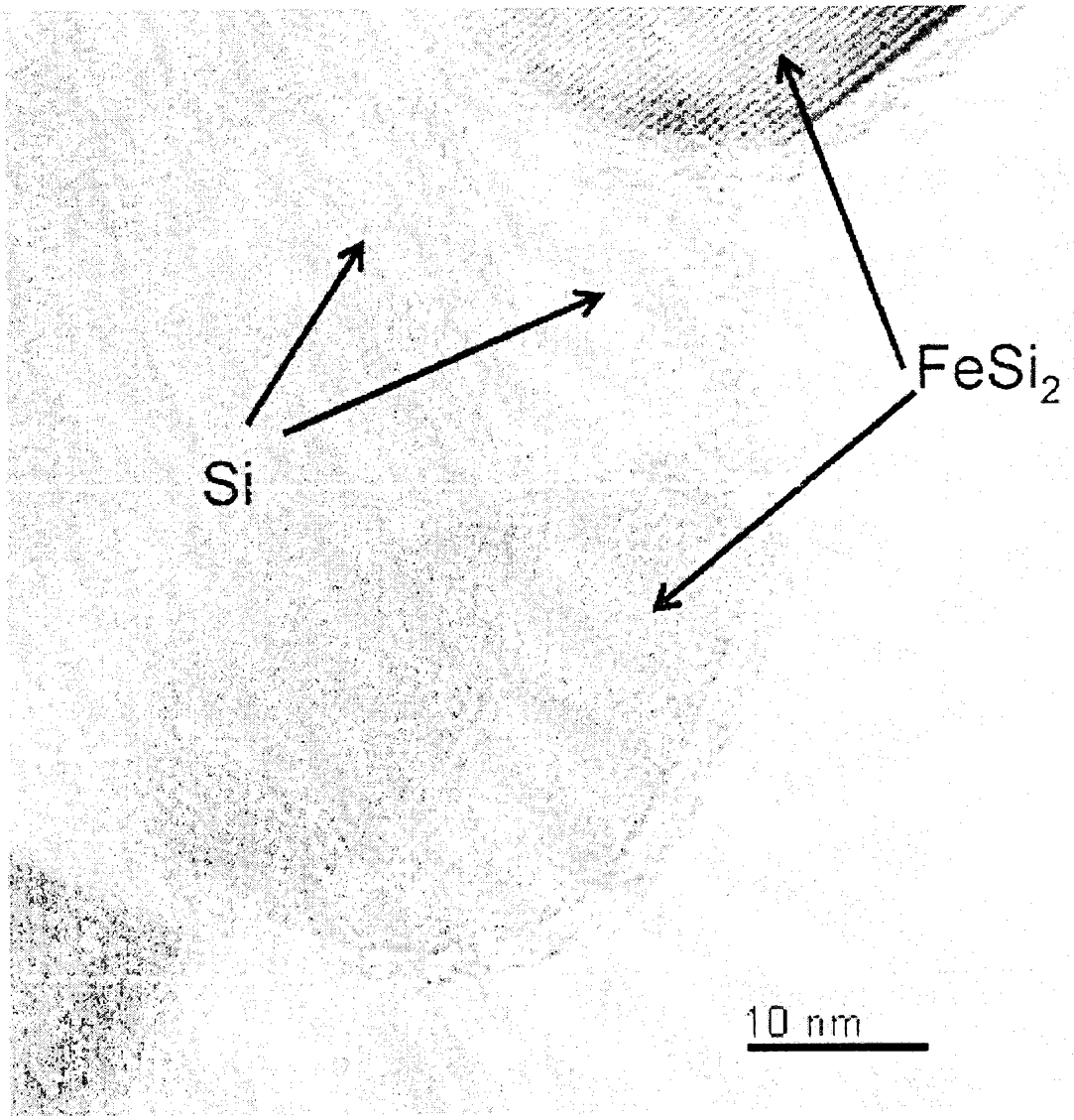


圖 29

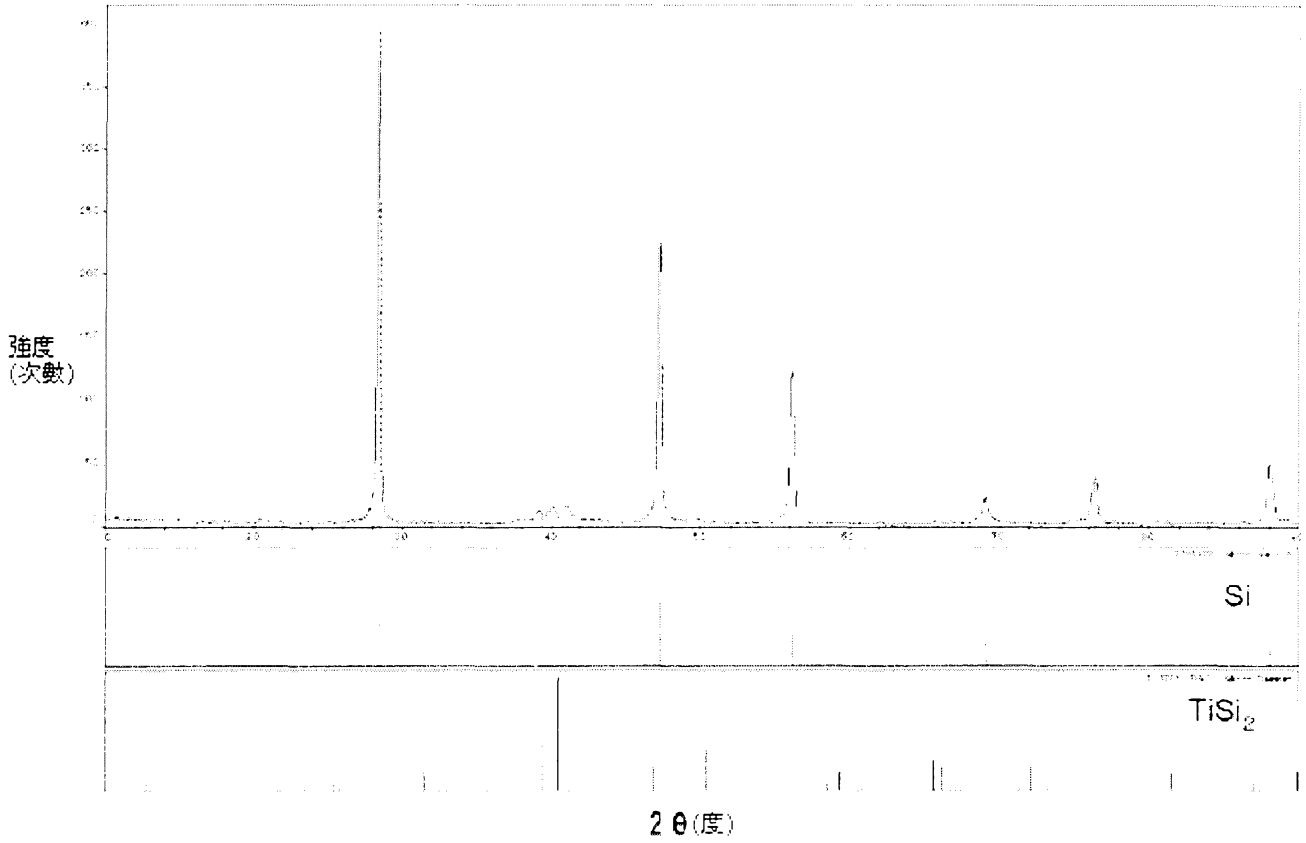


圖 30

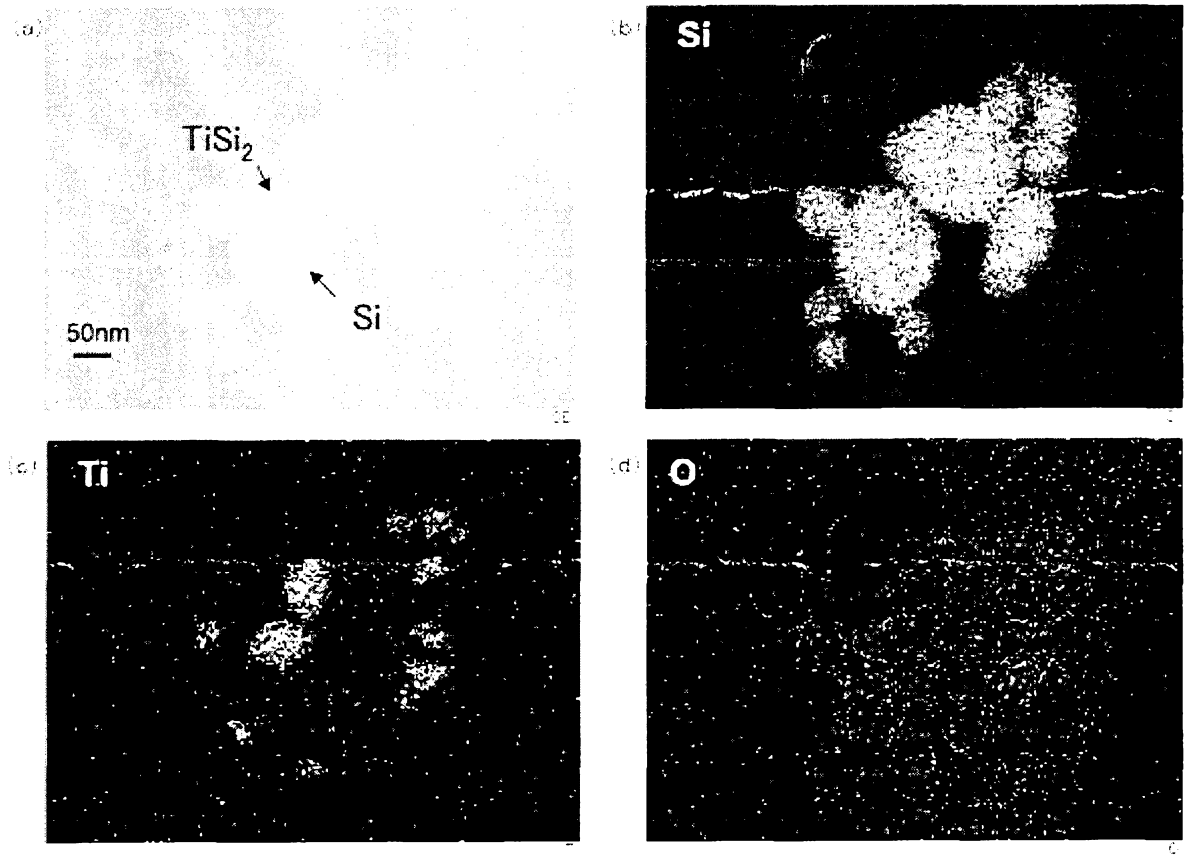


圖 31

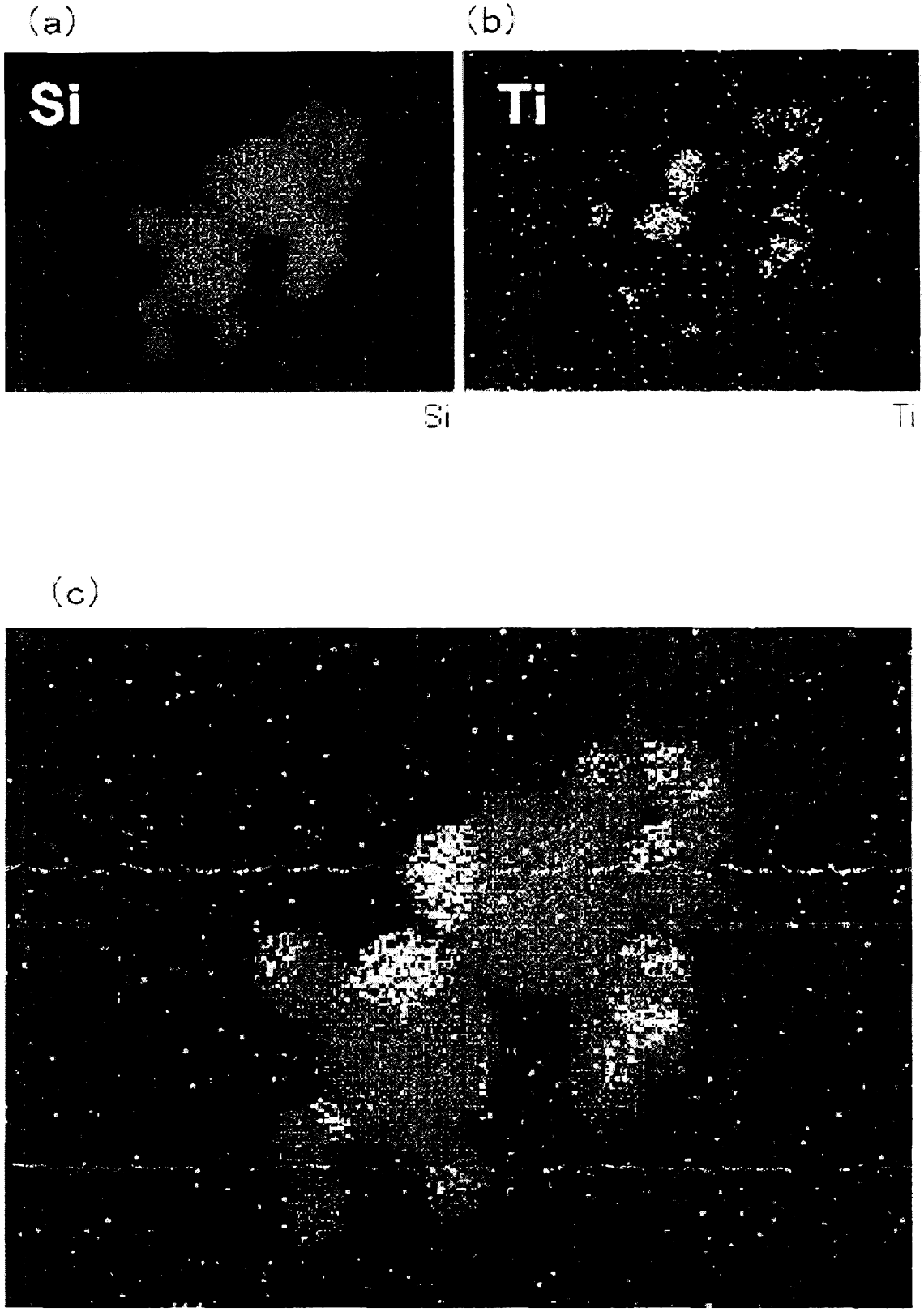
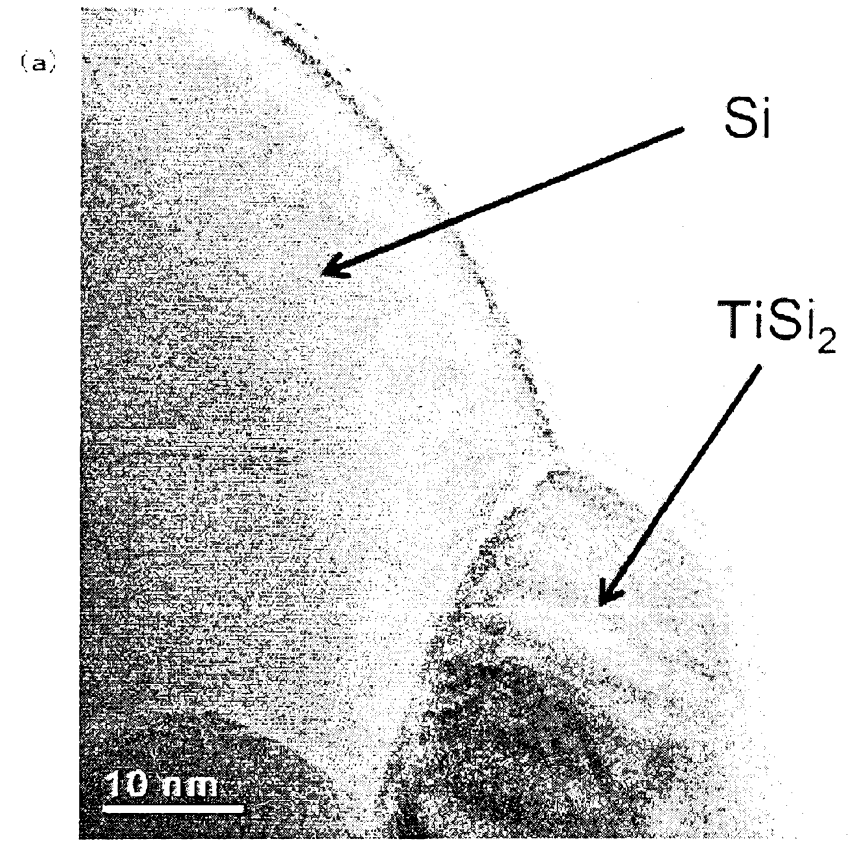


圖 32



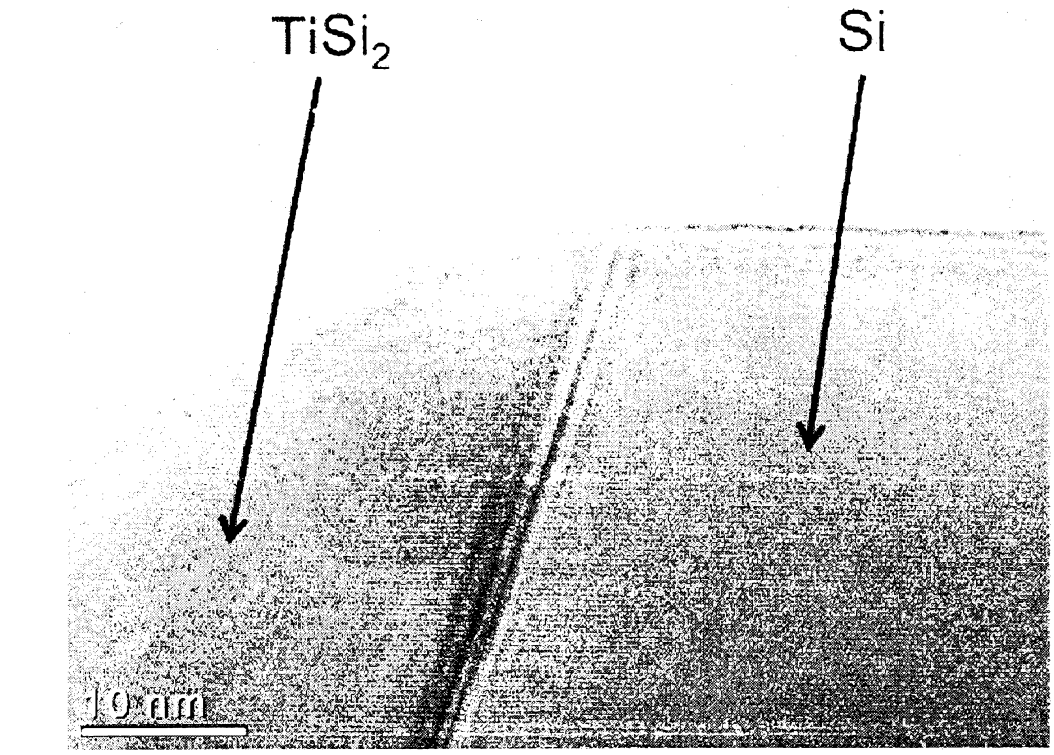


圖 33

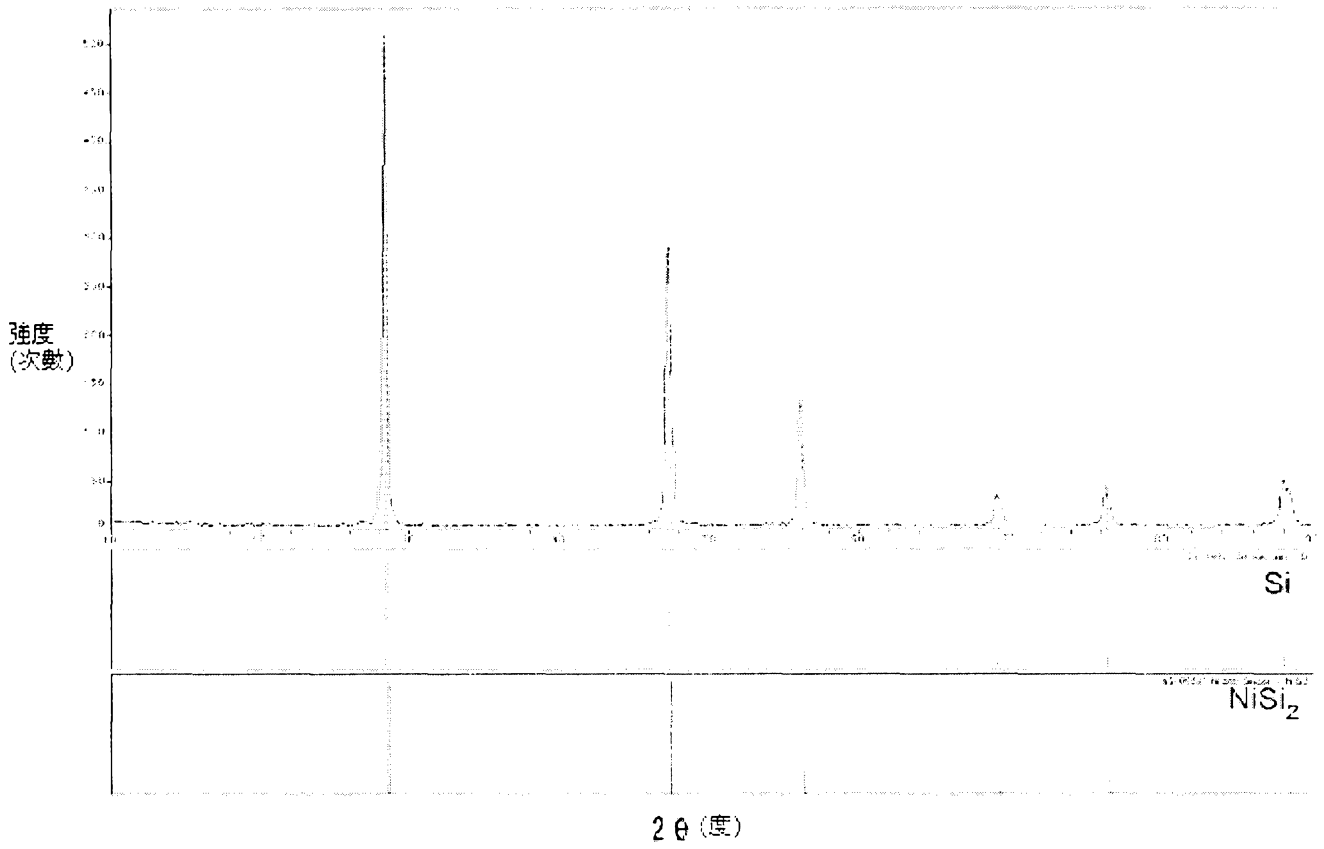
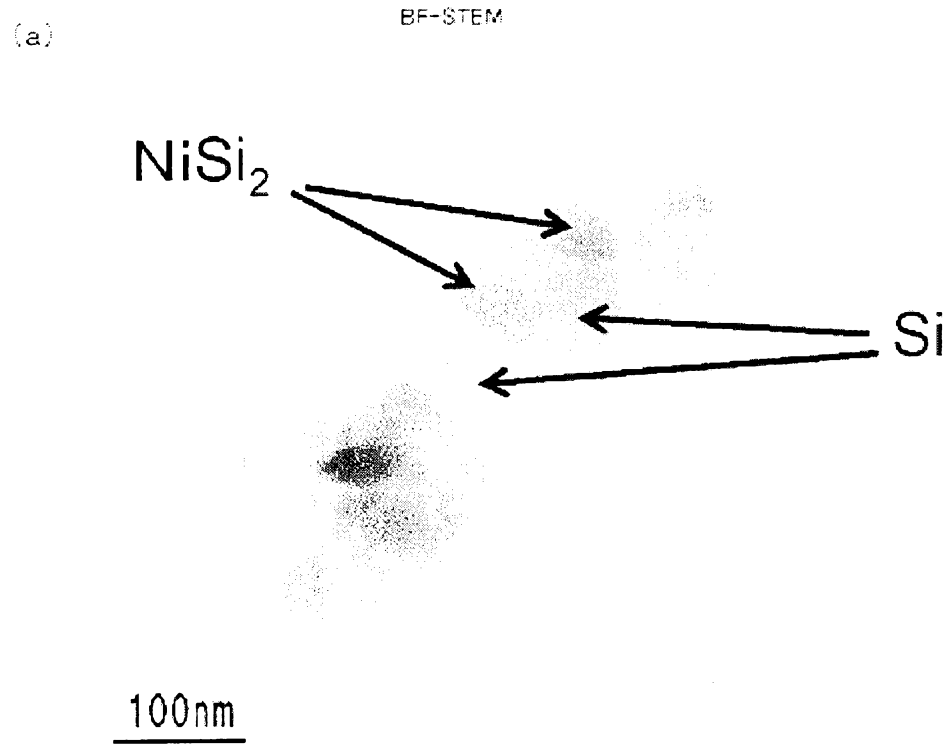


圖 34



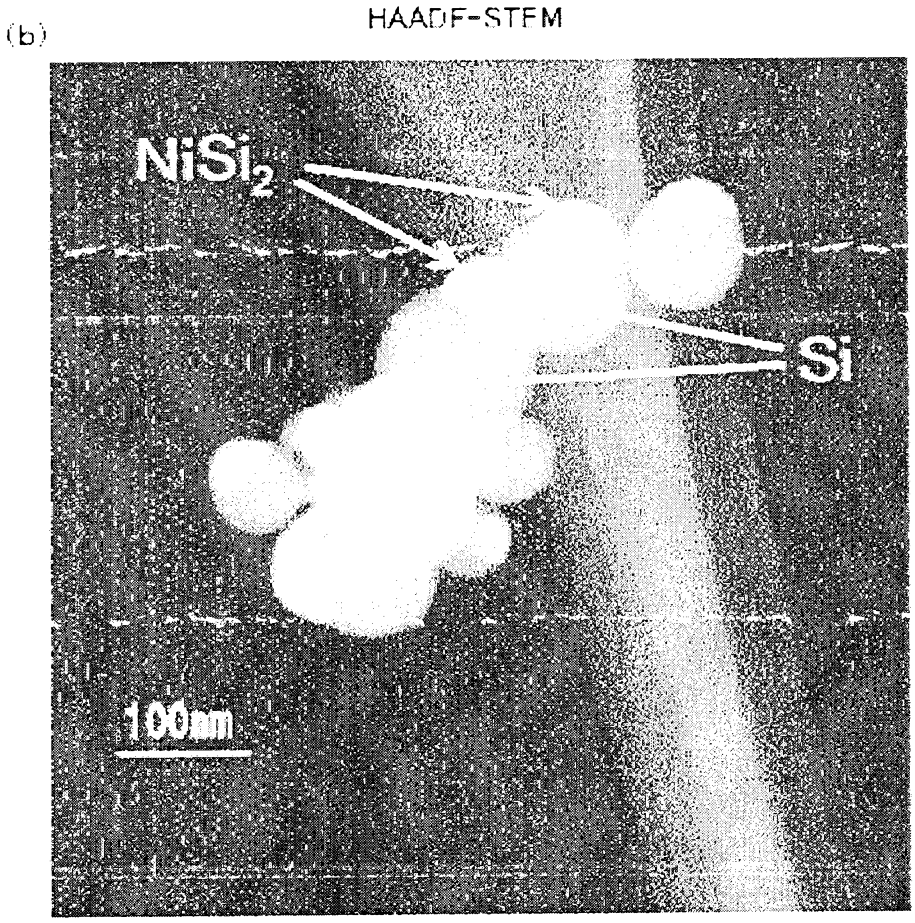


圖 35

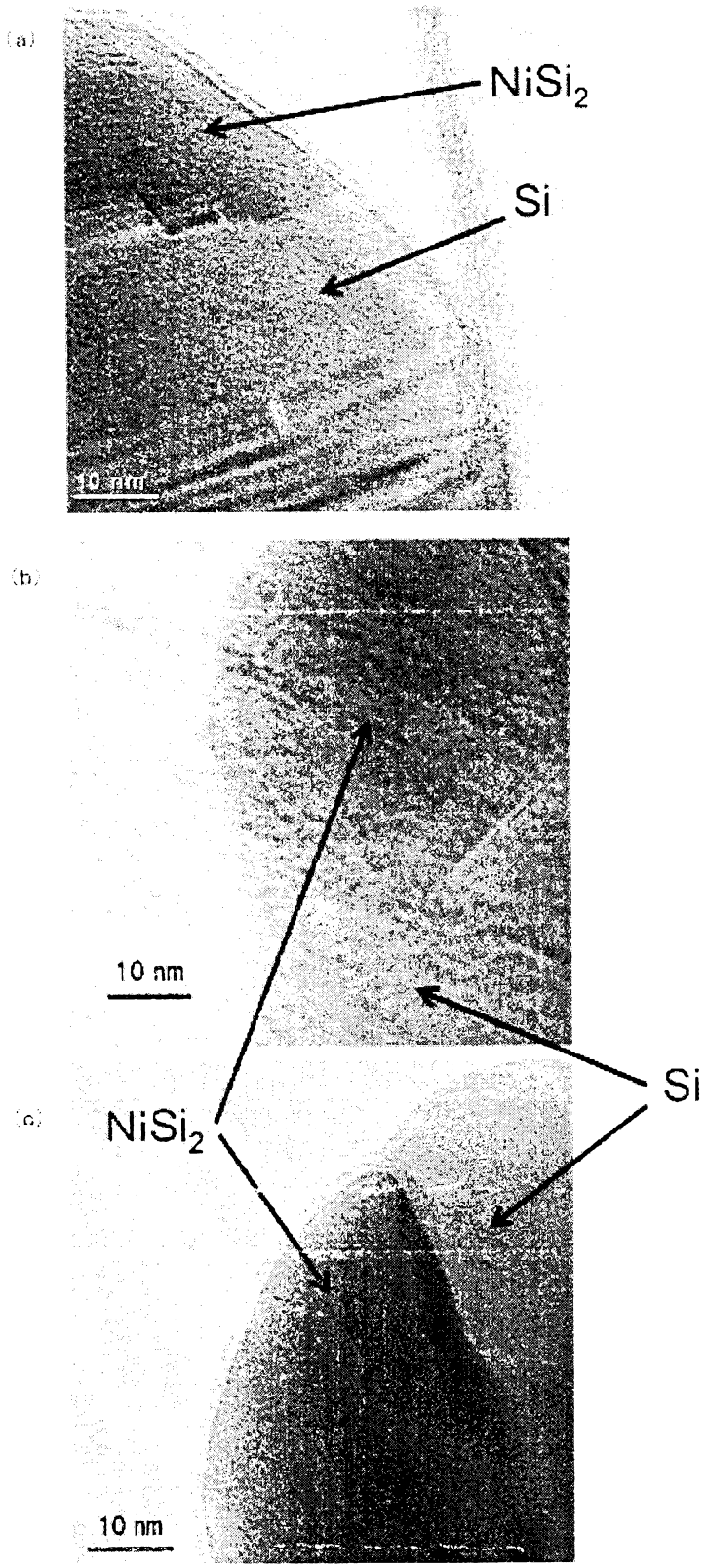


圖 36

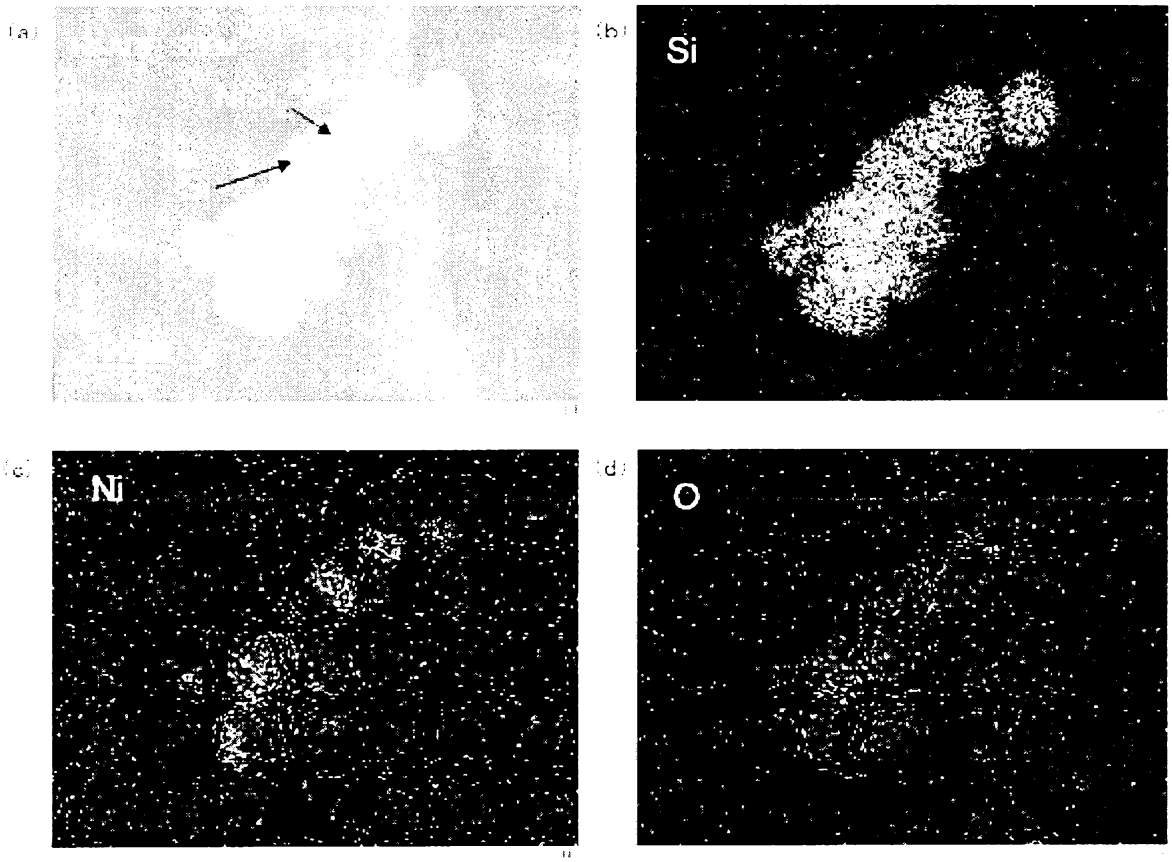


圖 37

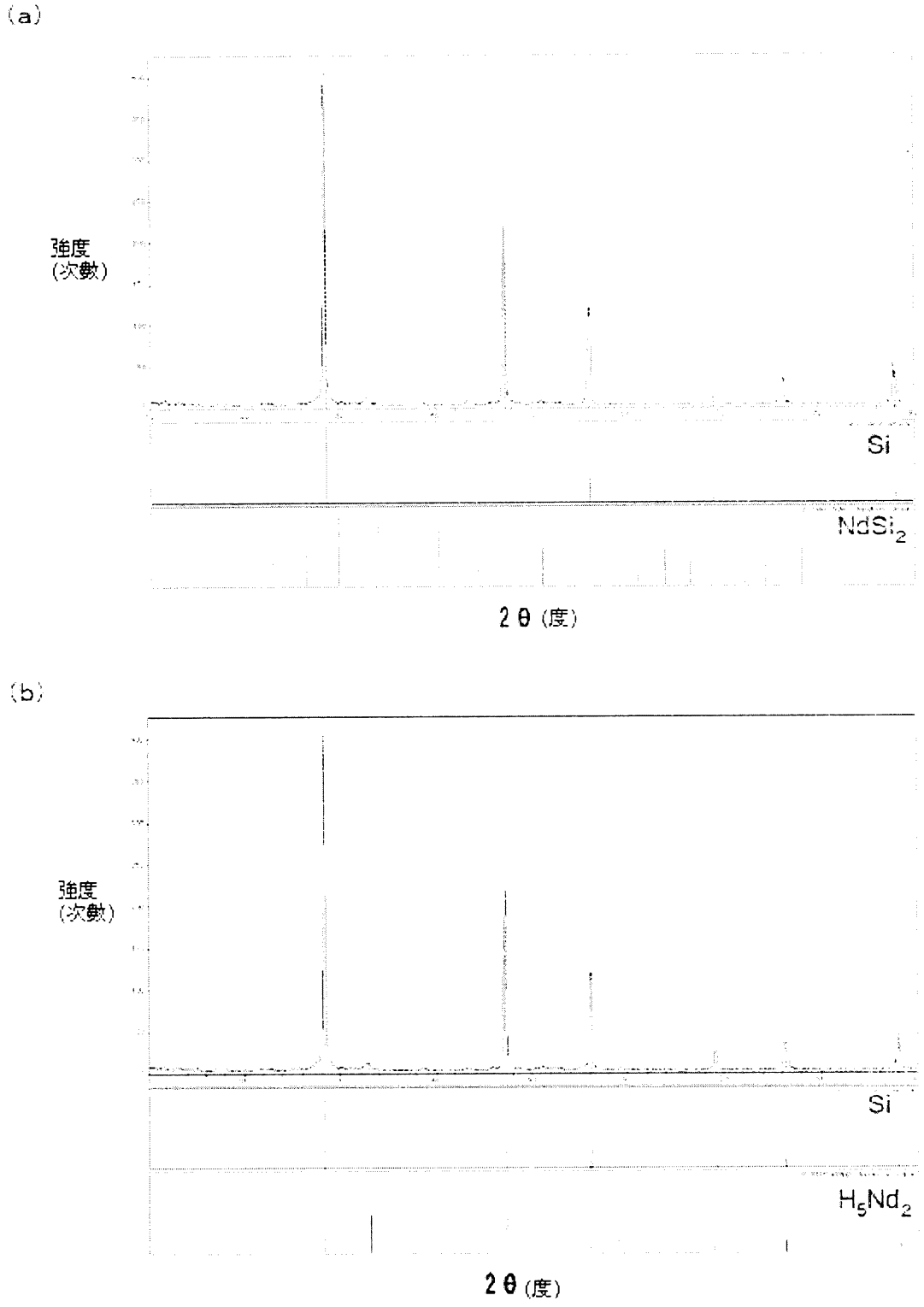
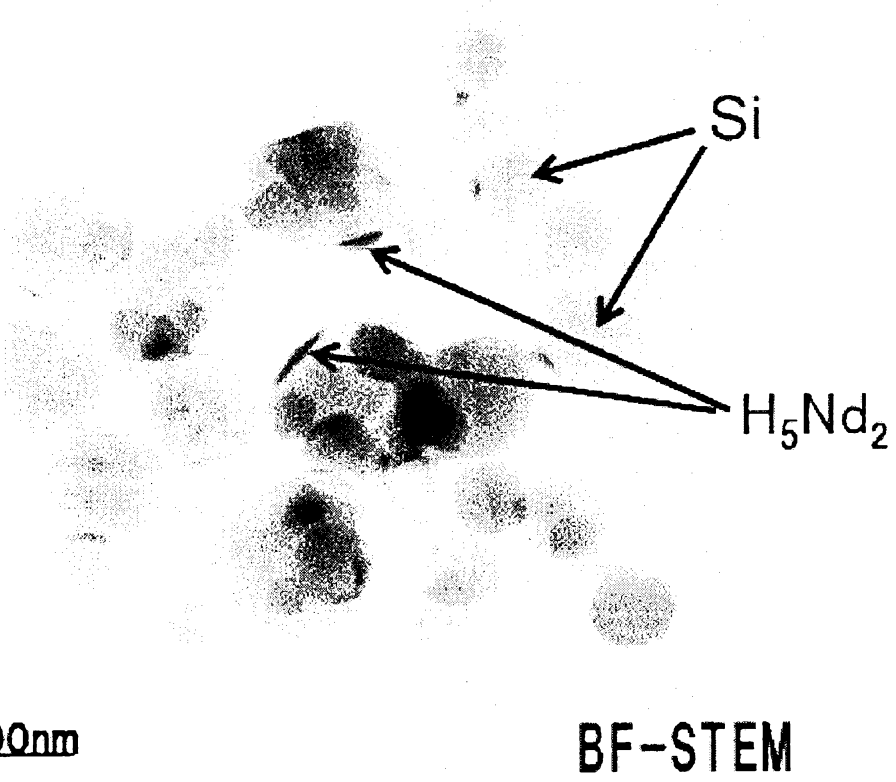


圖 38

(a)



(b)

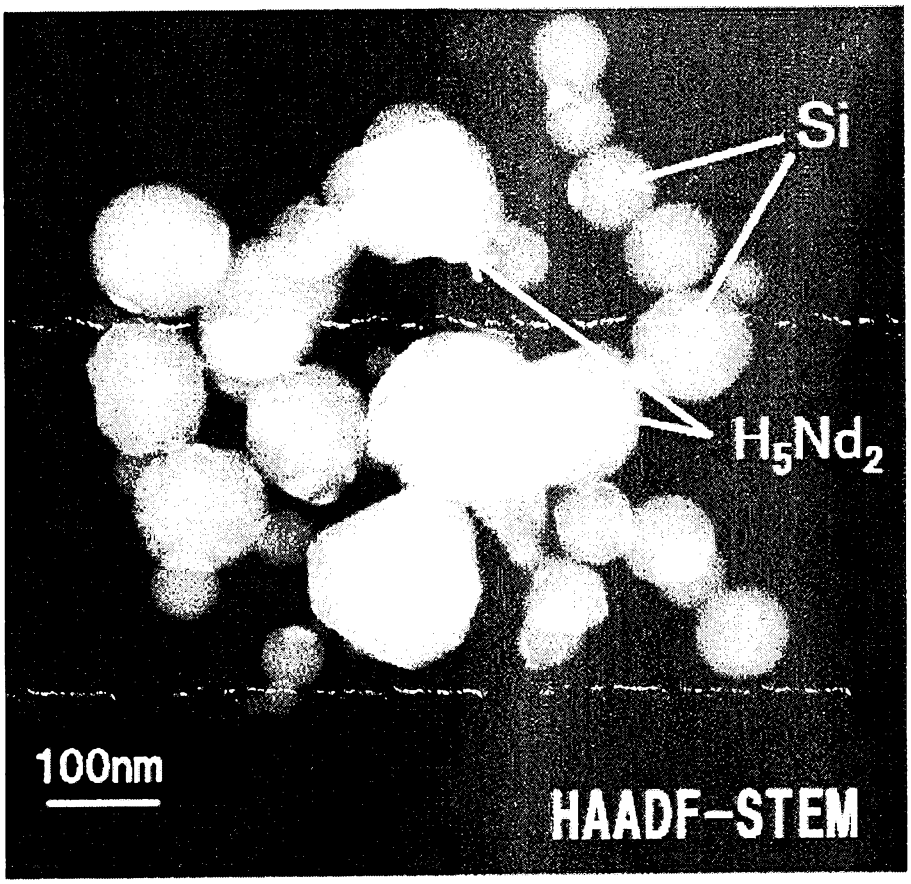


圖 39

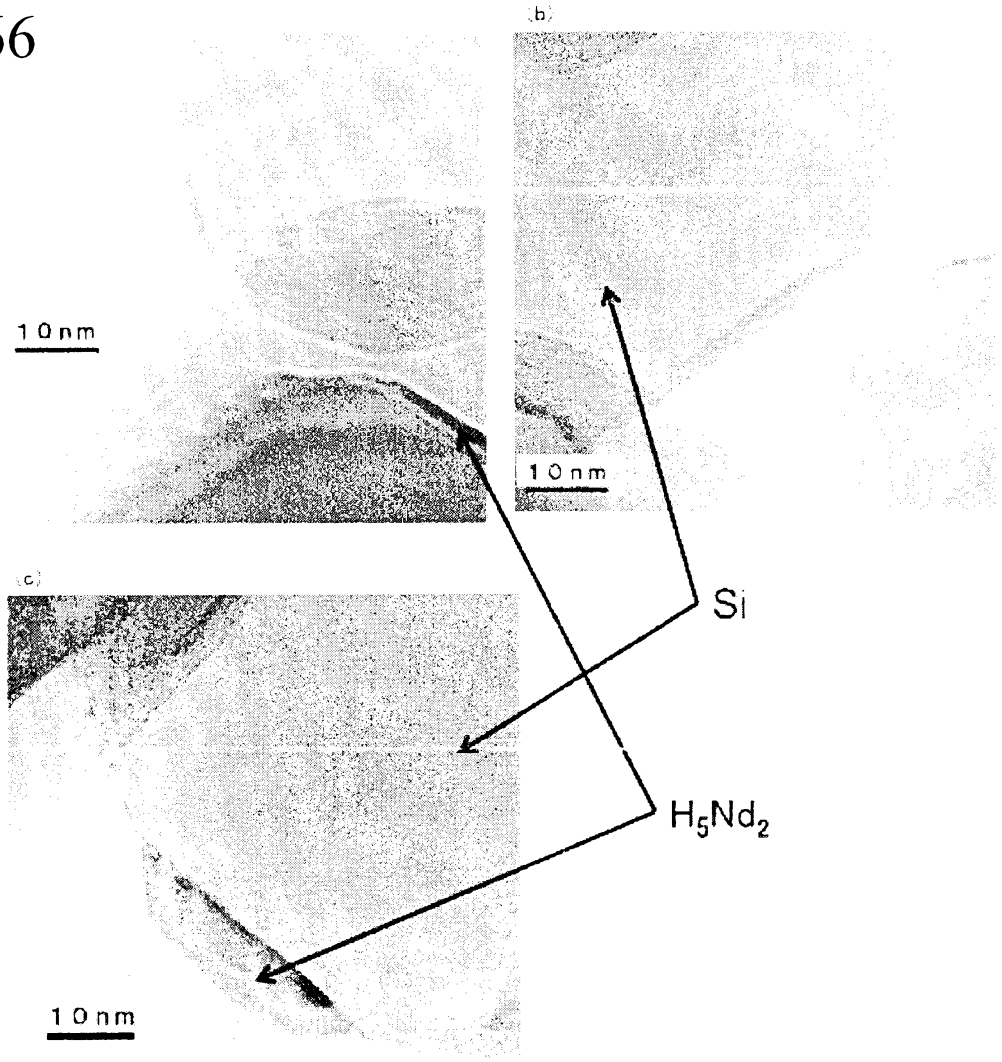


圖 40

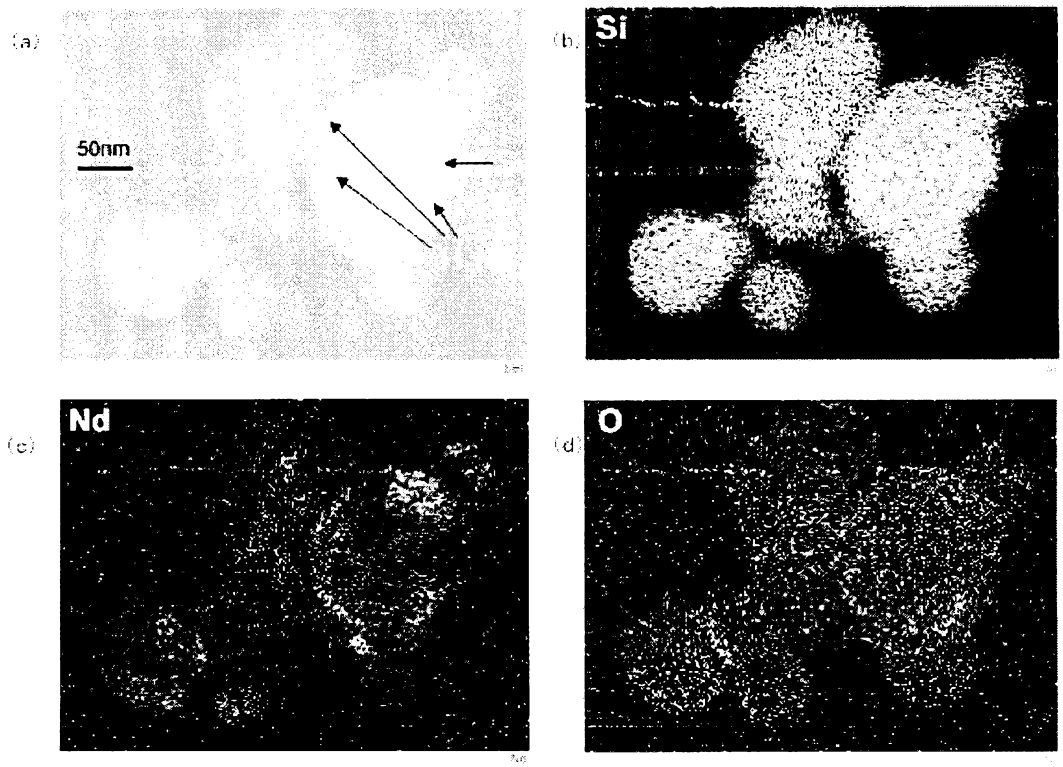


圖 41

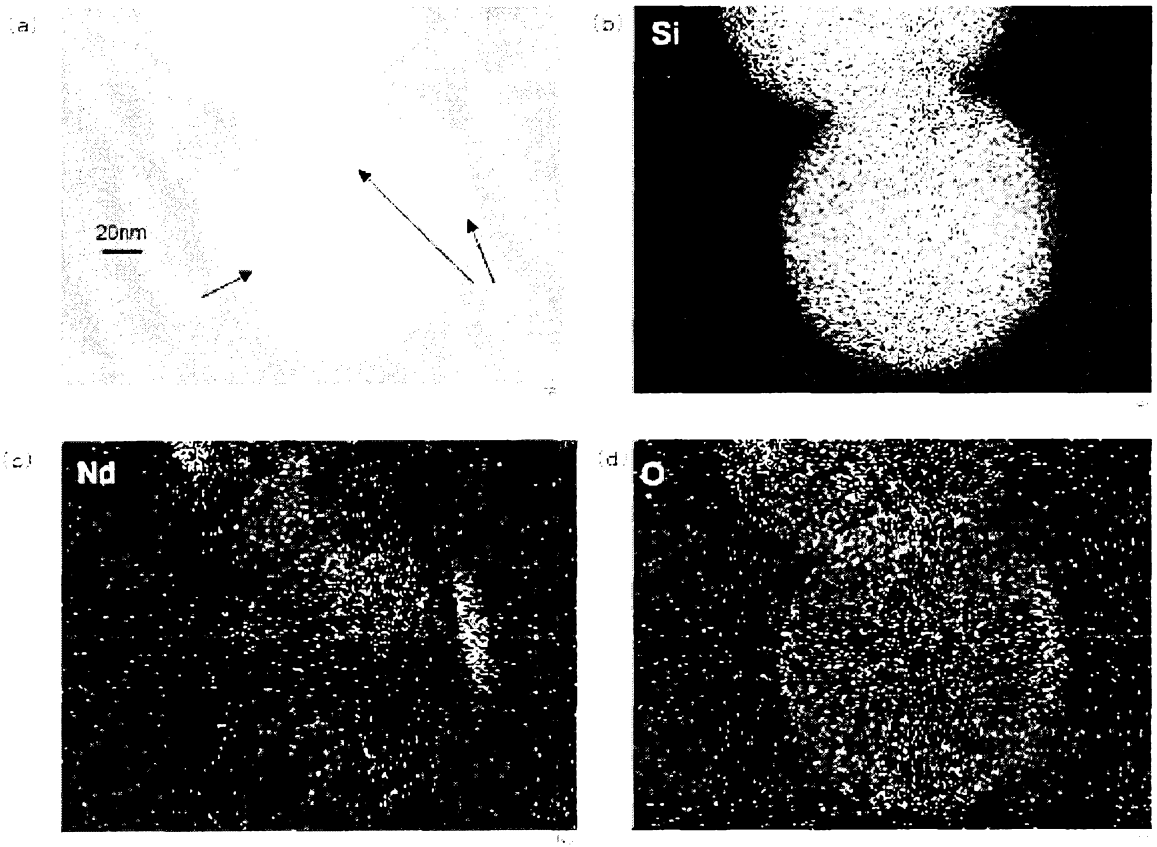

(a)
20nm
(b)
Si
(c)
Nd
(d)
O

圖 42

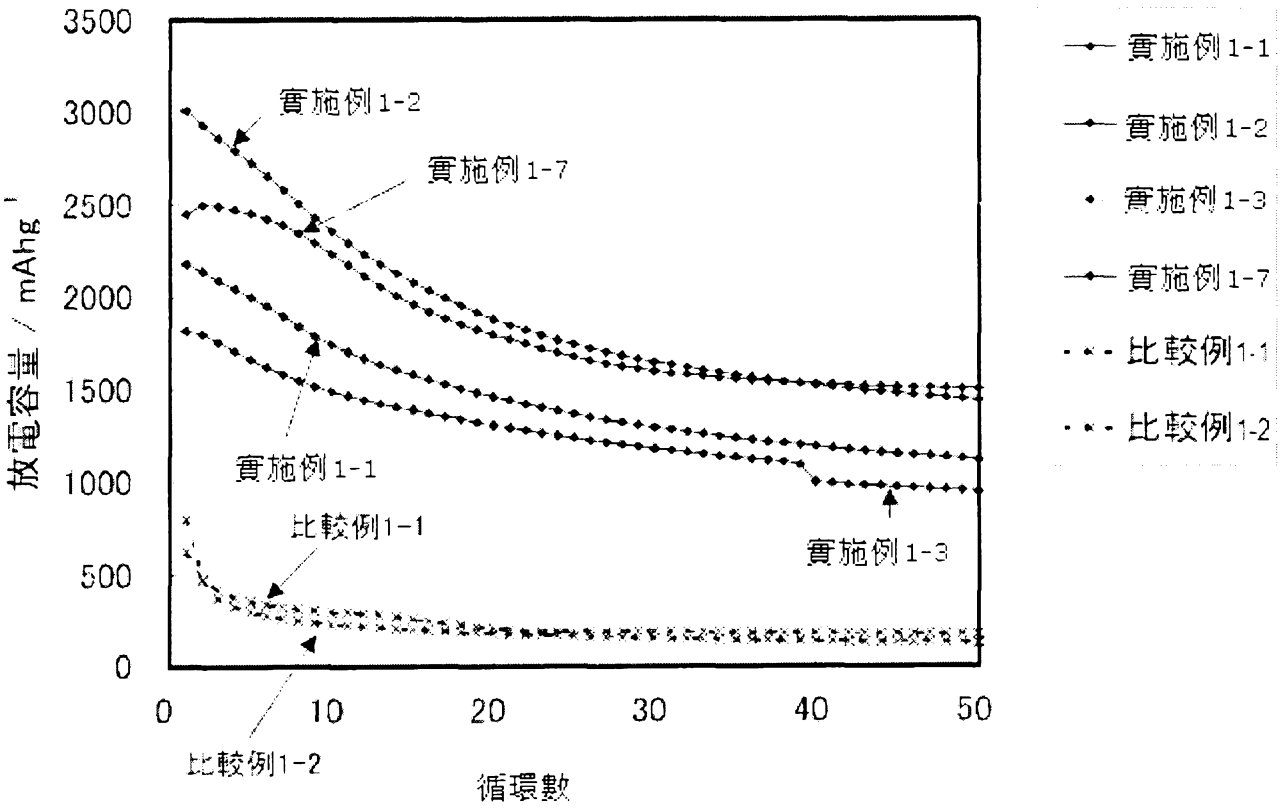

3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
10
20
30
40
50
放電容量 / mAhg⁻¹
循環數
實施例1-2
實施例1-7
實施例1-1
比較例1-1
實施例1-3
比較例1-2
實施例1-1
實施例1-2
實施例1-3
實施例1-7
比較例1-1
比較例1-2

圖 43

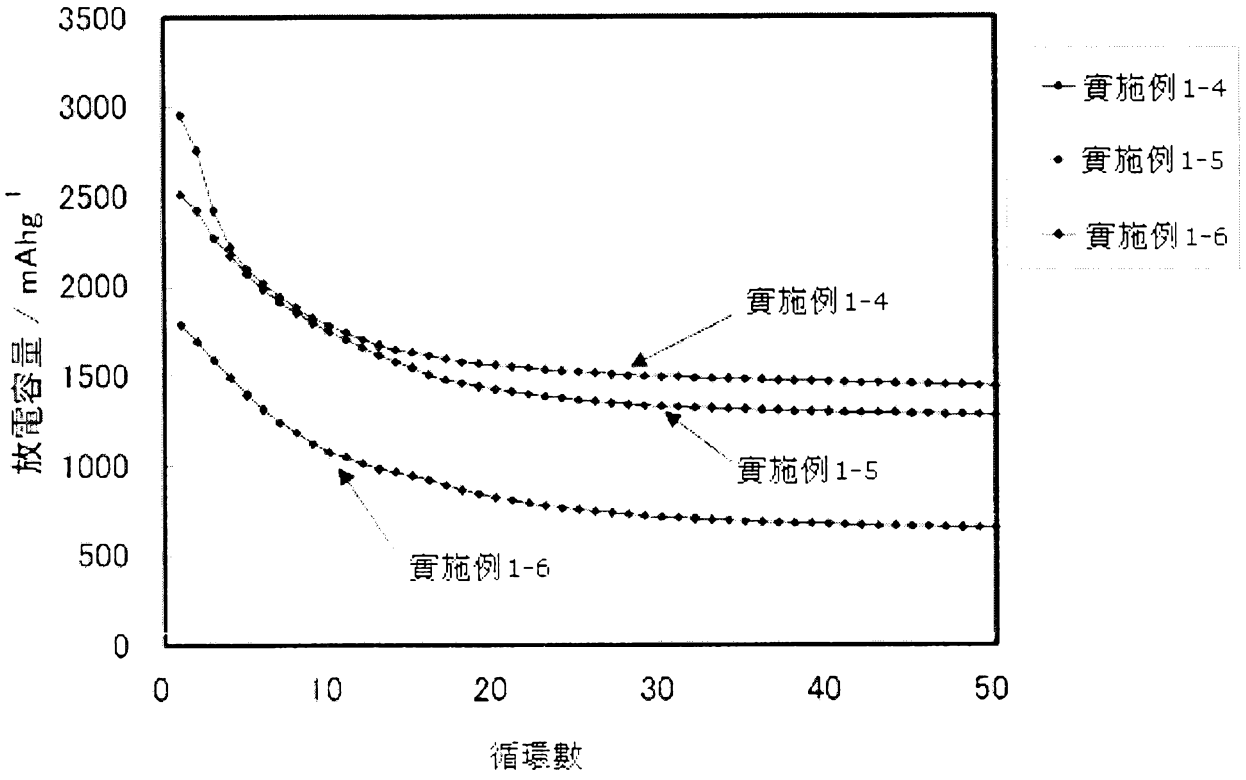

3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
放電容量 / mAhg-1
0
10
20
30
40
50
循環數
實施例1-4
實施例1-5
實施例1-6
實施例1-4
實施例1-5
實施例1-6

圖 44

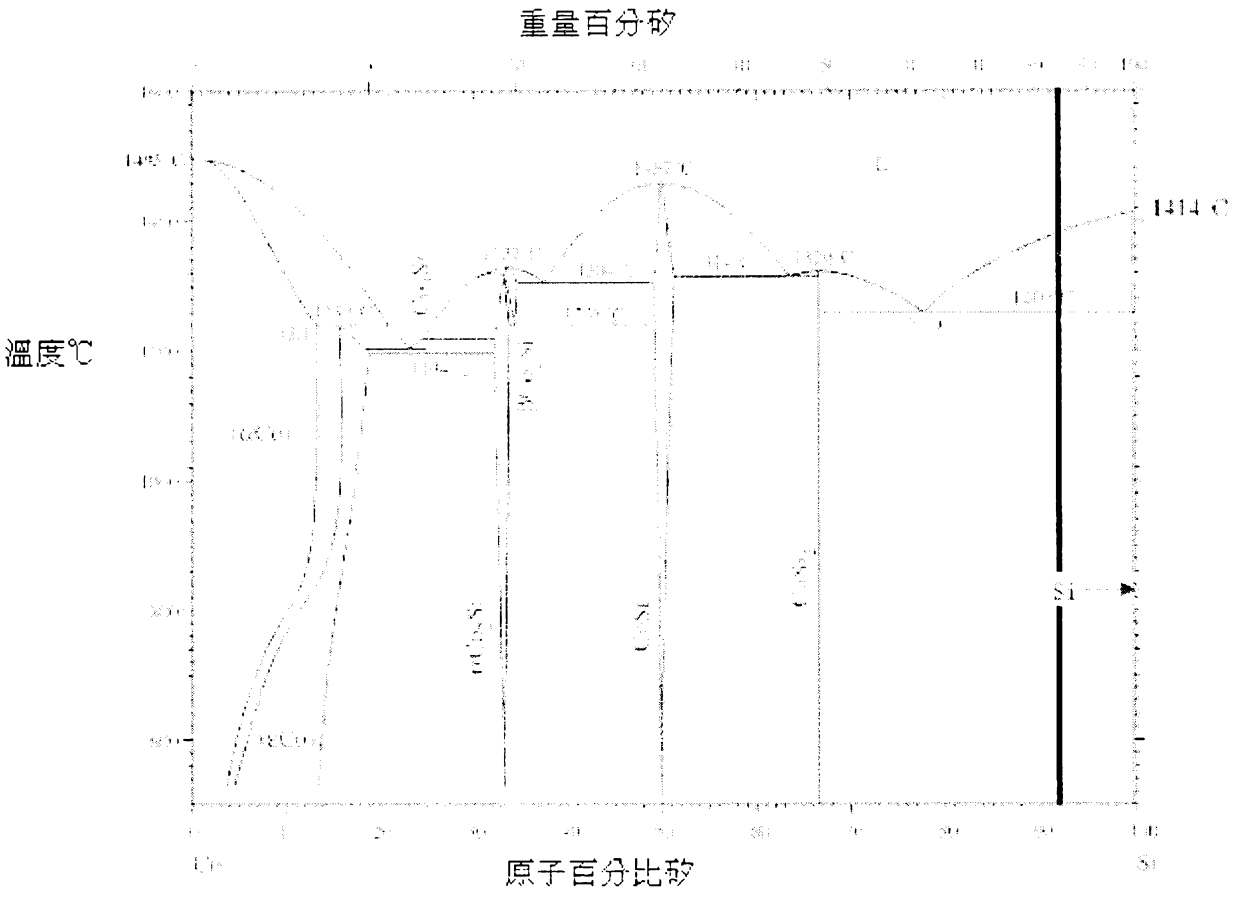

Co - Si
重量百分率
溫度℃
1414 ℃
Si
原子百分比率

圖 45

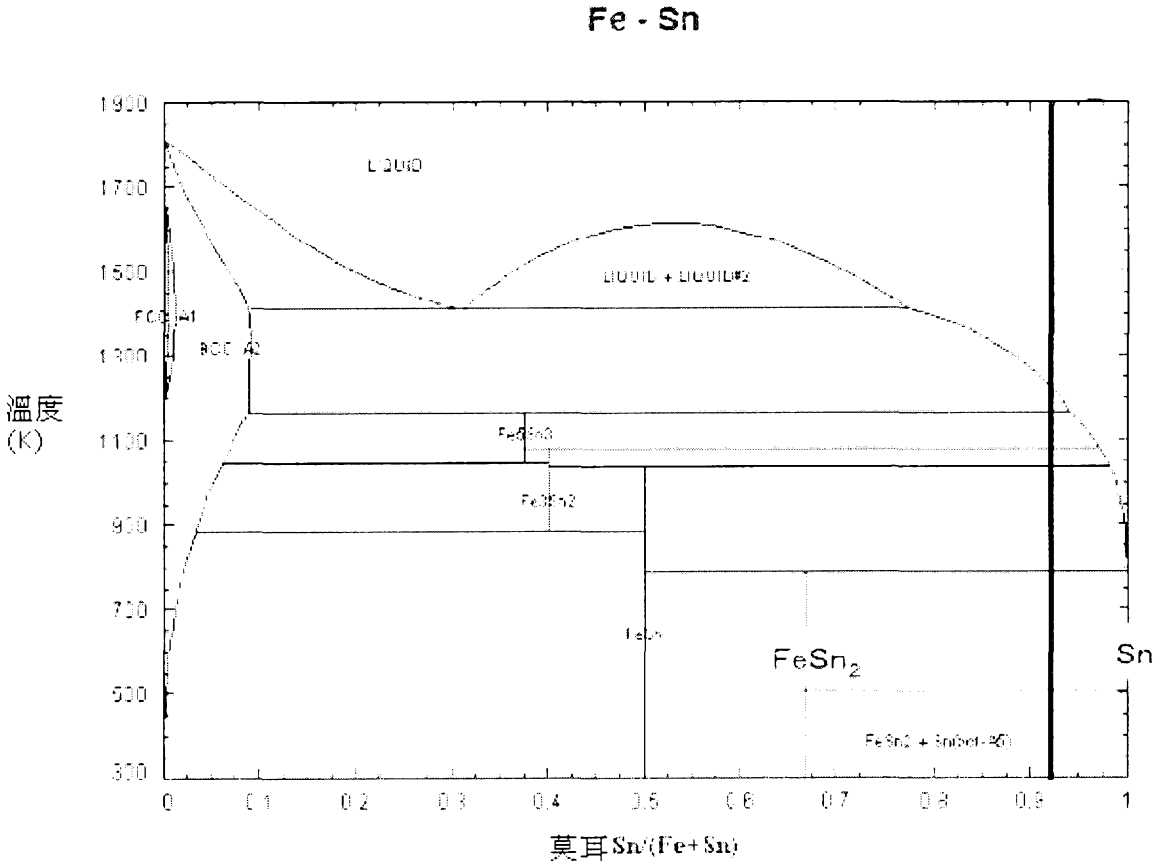

Fe - Sn
1900
1700
1500
1300
1100
900
700
500
300
溫度
(K)
LIQUID
LIQUID + LIQUID#2
FCC_A1
BCC_A2
FeSn3
FeSn2
FeSn2
Sn
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
莫耳Sn/(Fe+Sn)

圖 46

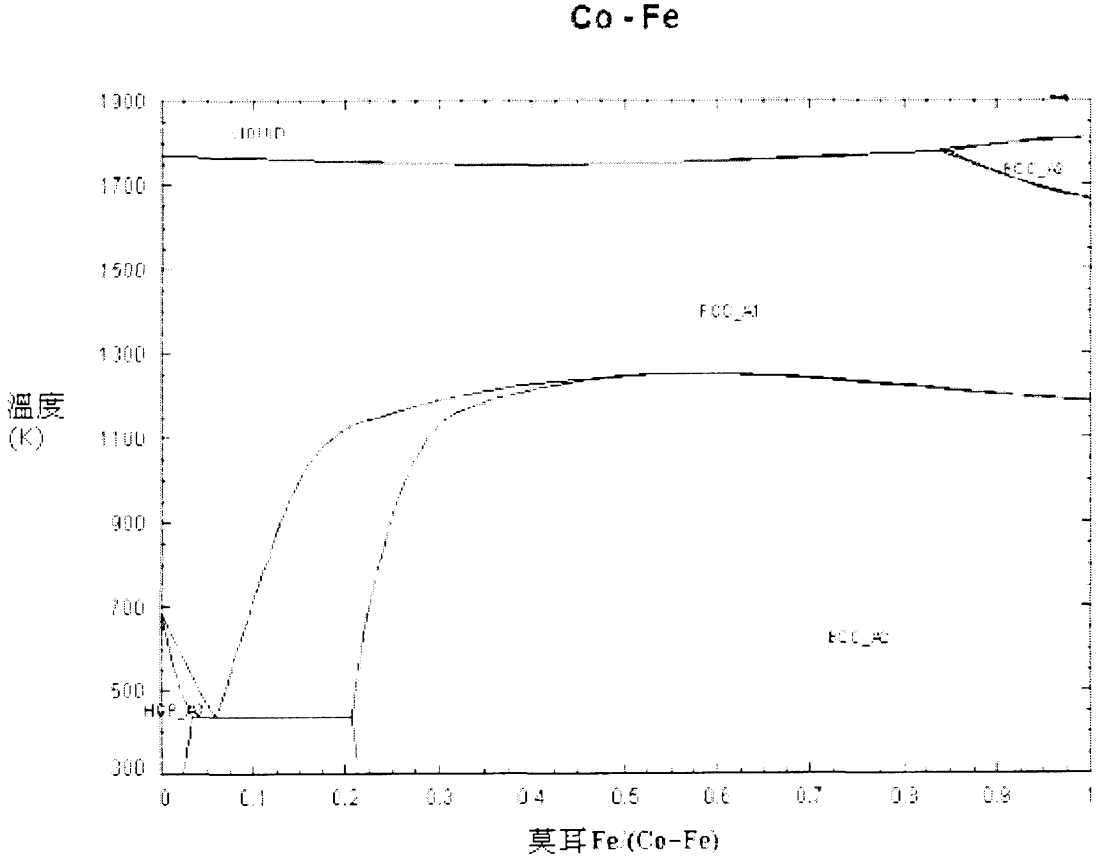

Co - Fe
1900
1700
1500
1300
1100
900
700
500
300
溫度
(K)
LIQUID
FCC_A1
HCP_A3
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
莫耳Fe/(Co-Fe)

圖 47

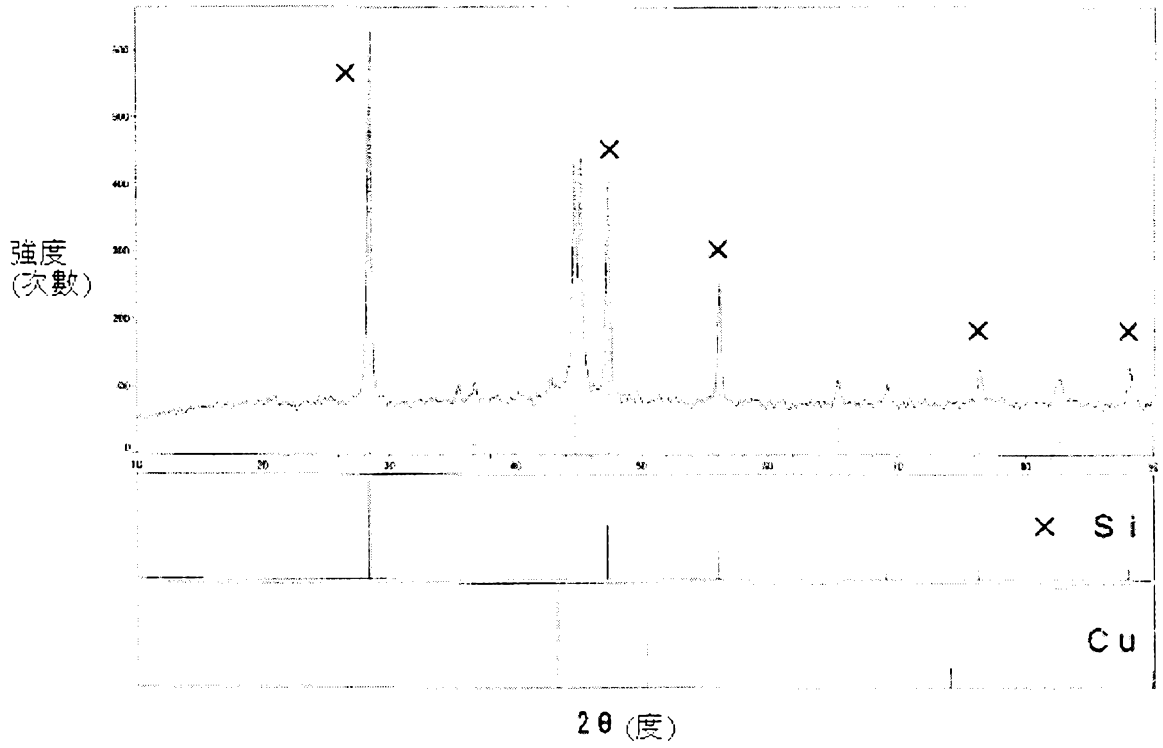


圖 48

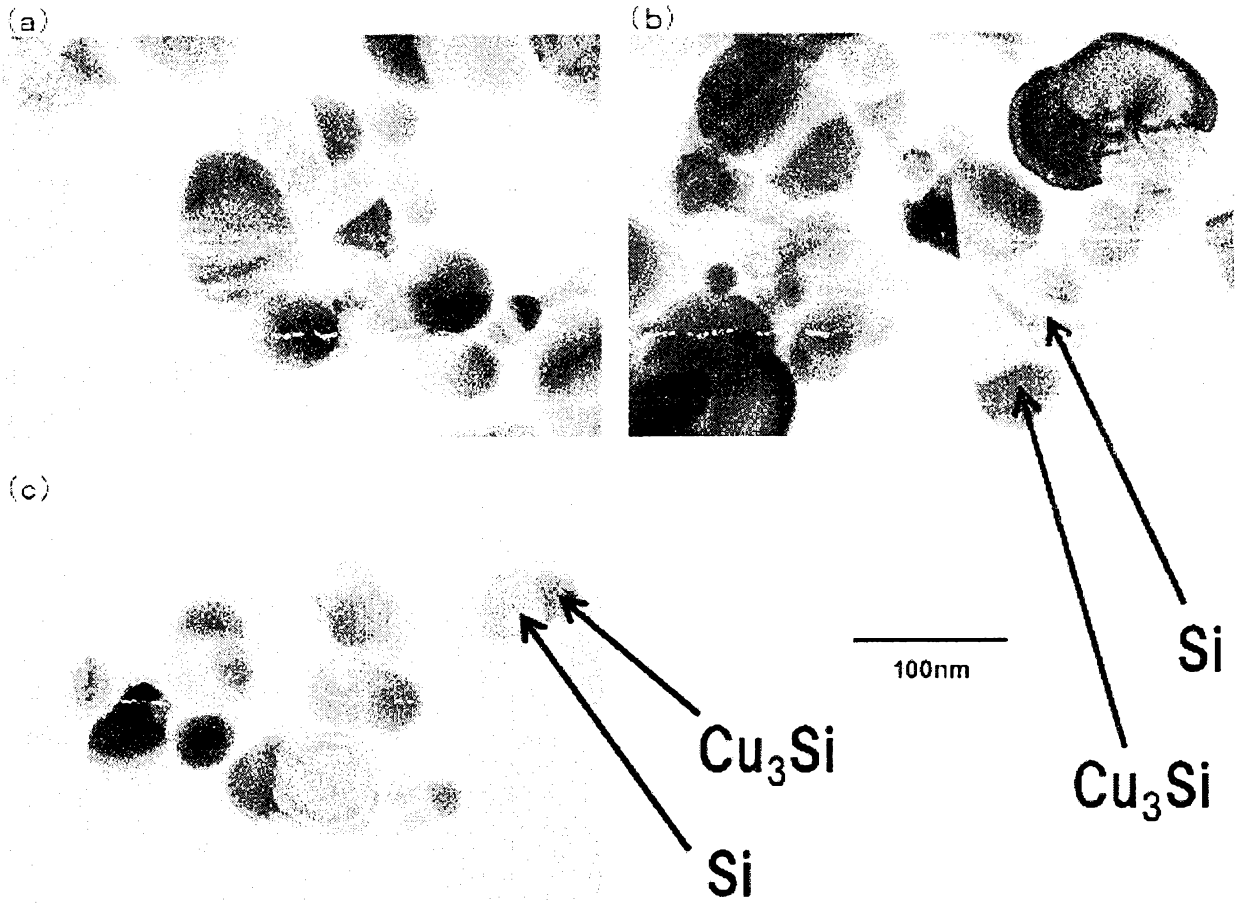


圖 49

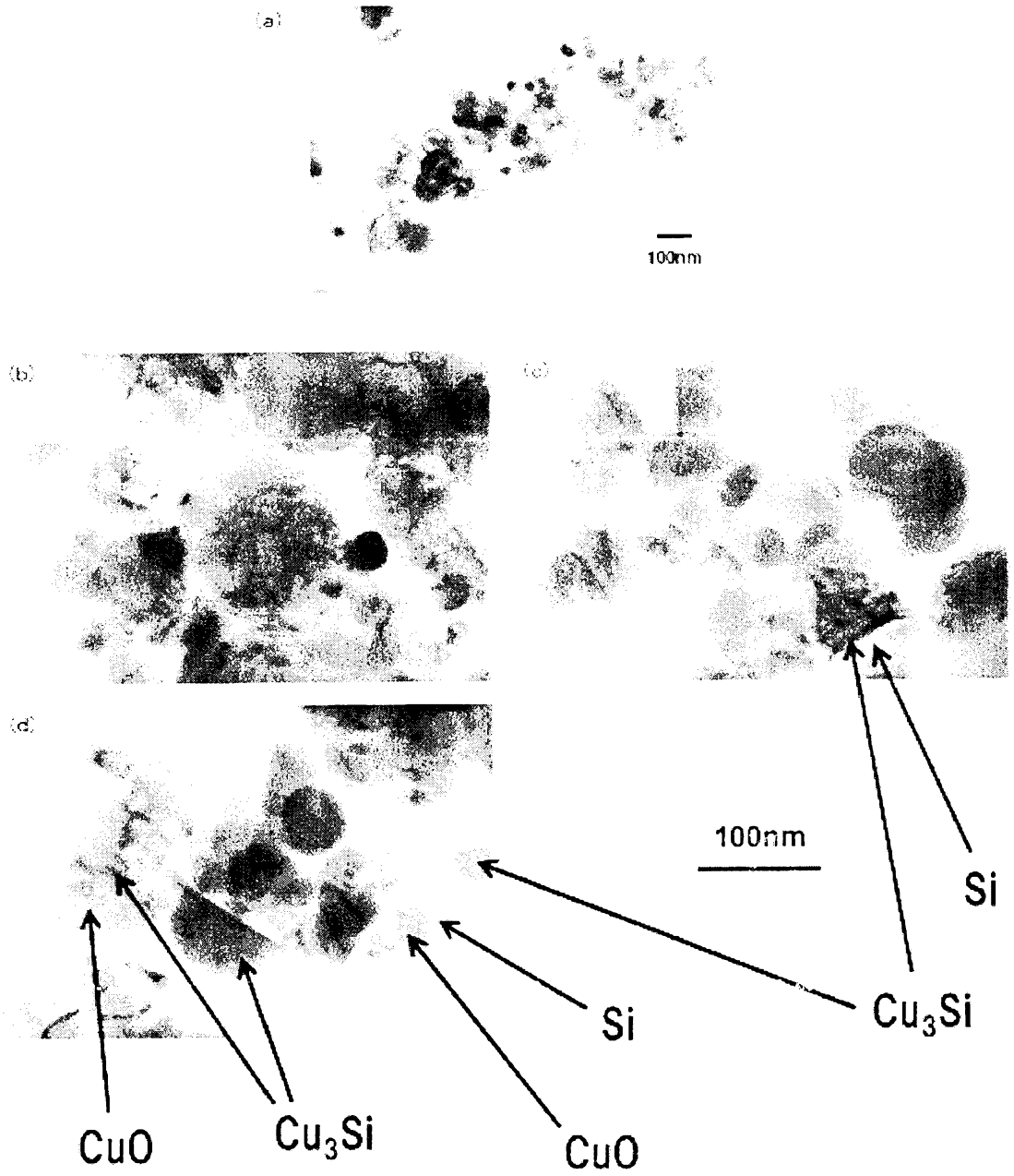


圖 50

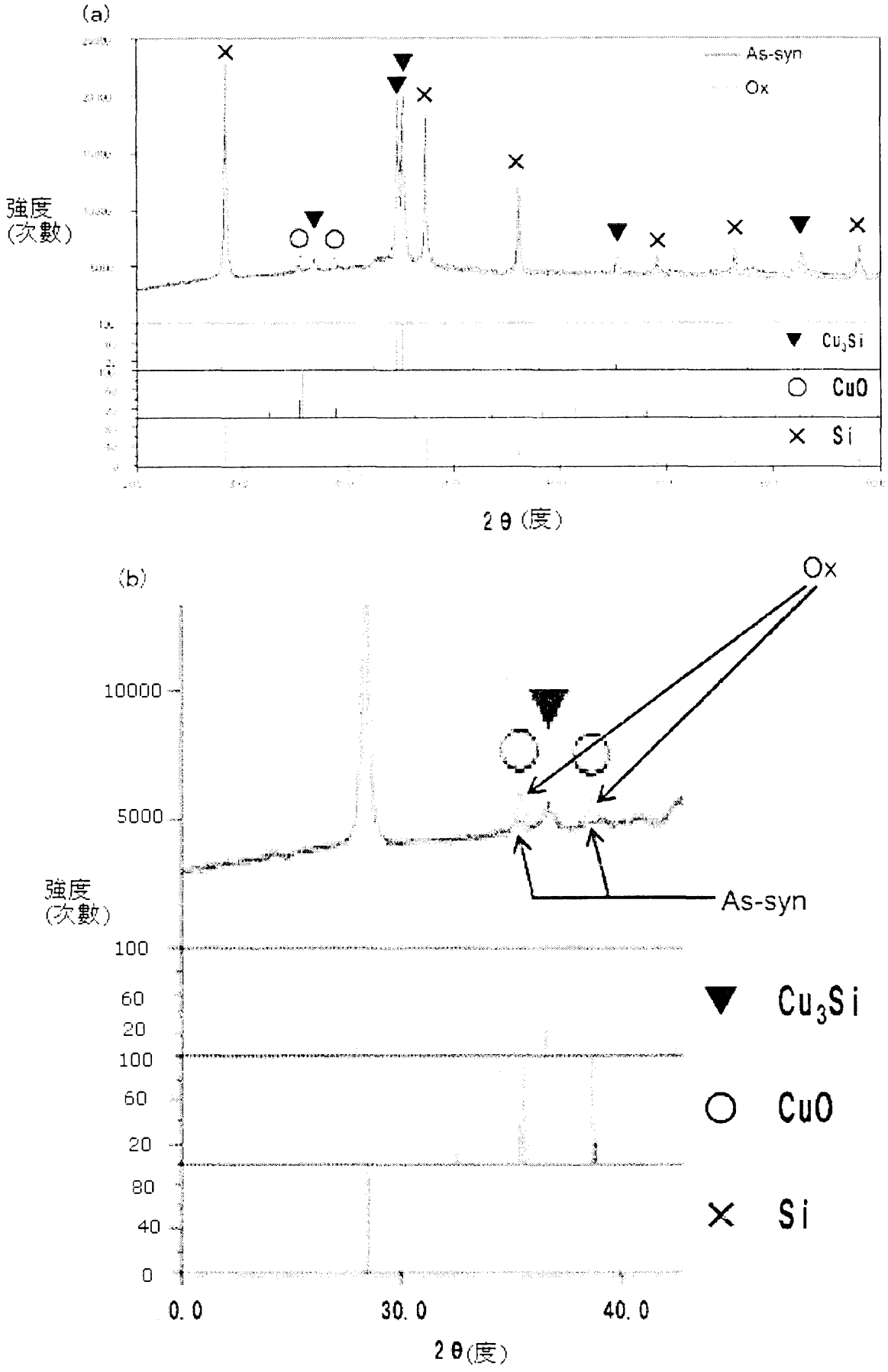

(a)
As-syn
Ox
強度
(次數)
Cu3Si
CuO
Si
2θ(度)
(b)
Ox
10000
5000
強度
(次數)
As-syn
100
60
20
100
60
20
80
40
0
Cu3Si
CuO
Si
0.0
30.0
40.0
2θ(度)

圖 51

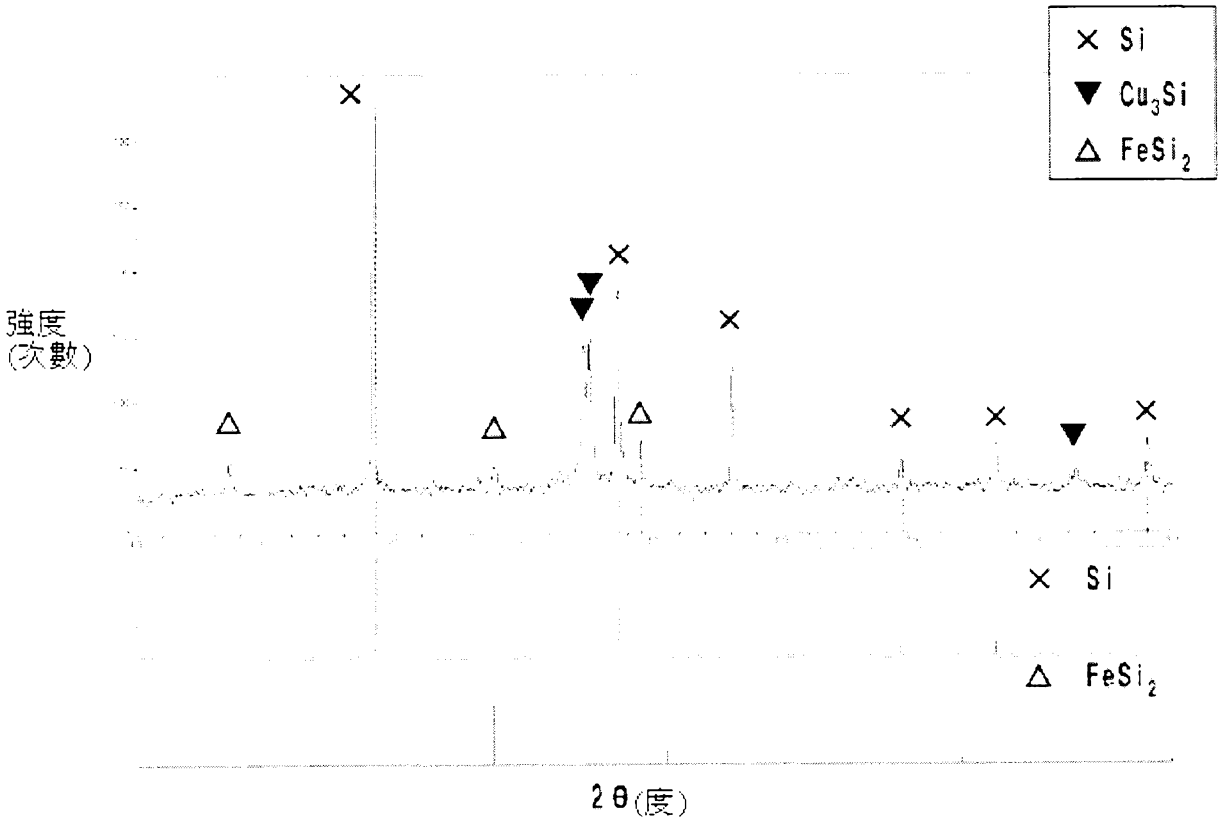


圖 52

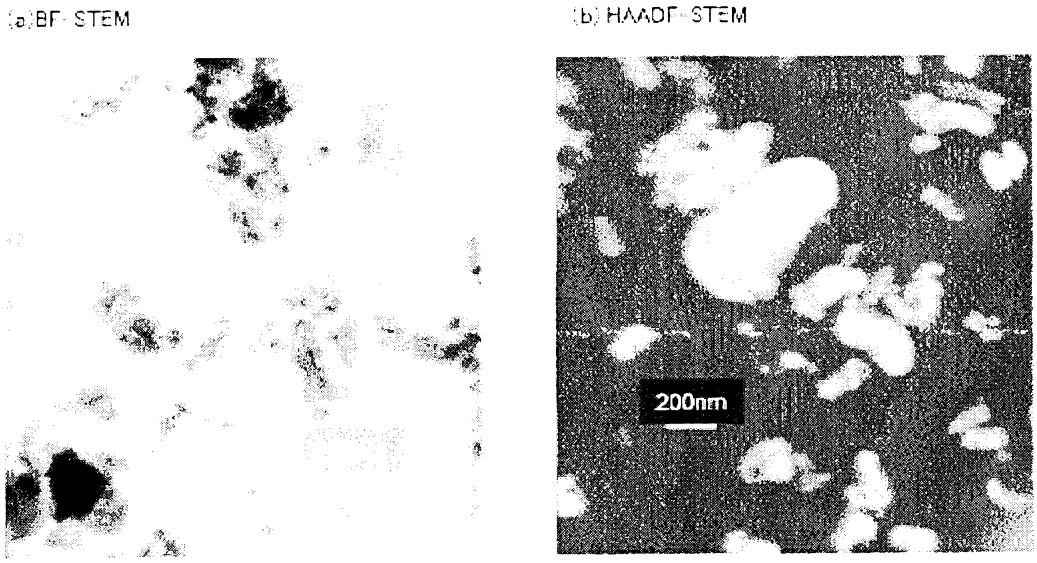


圖 53

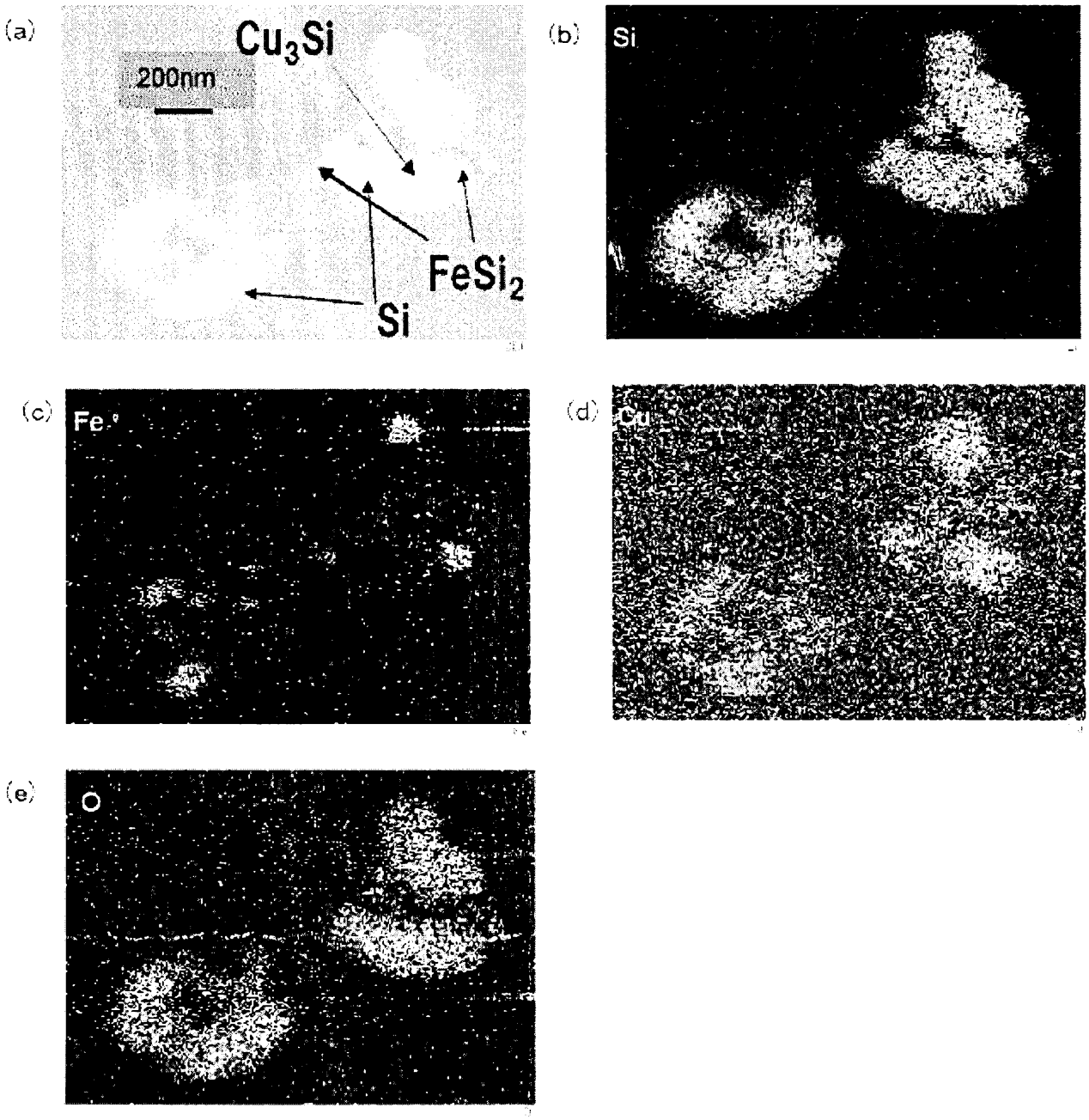


圖 54

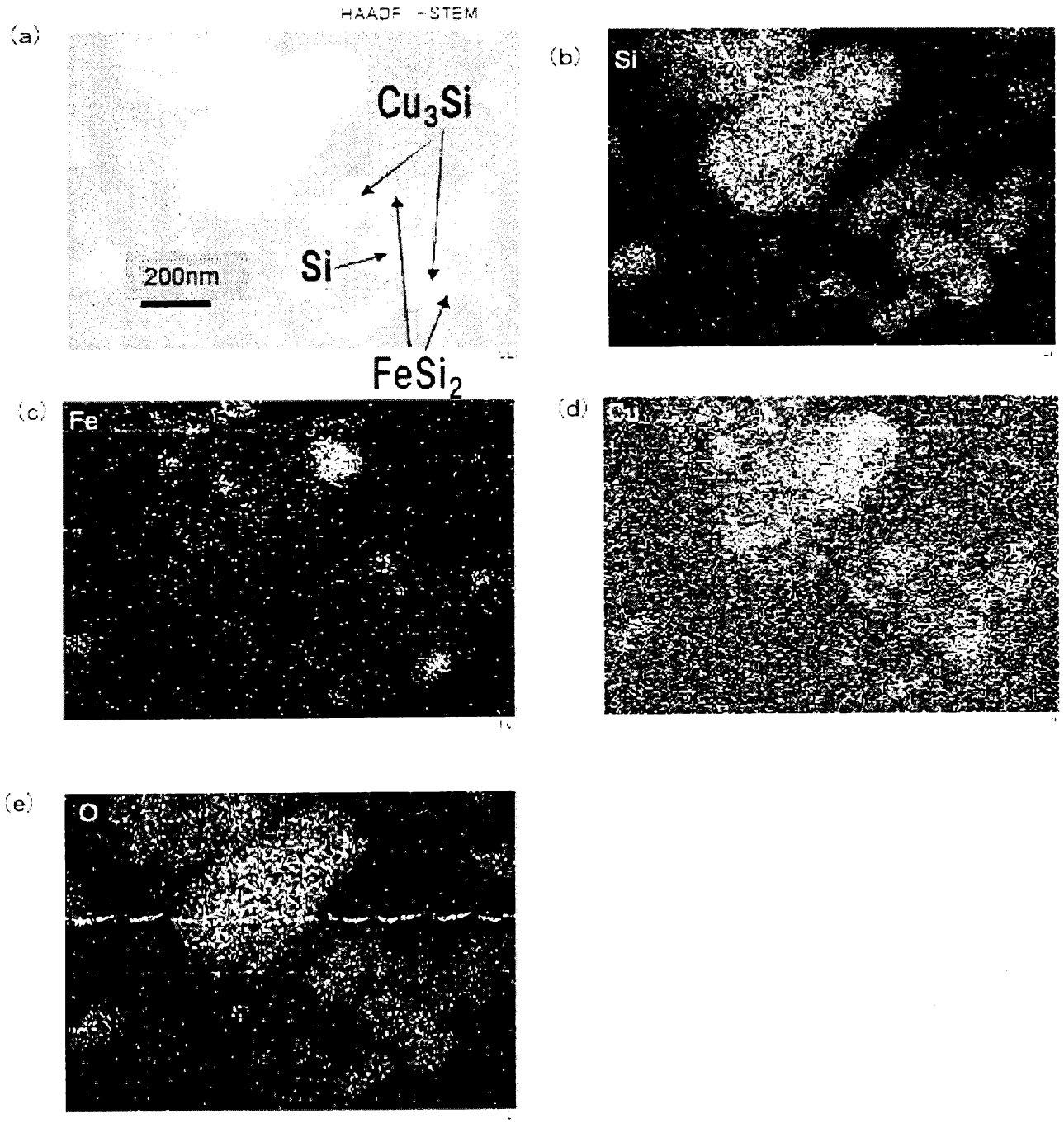


圖 55

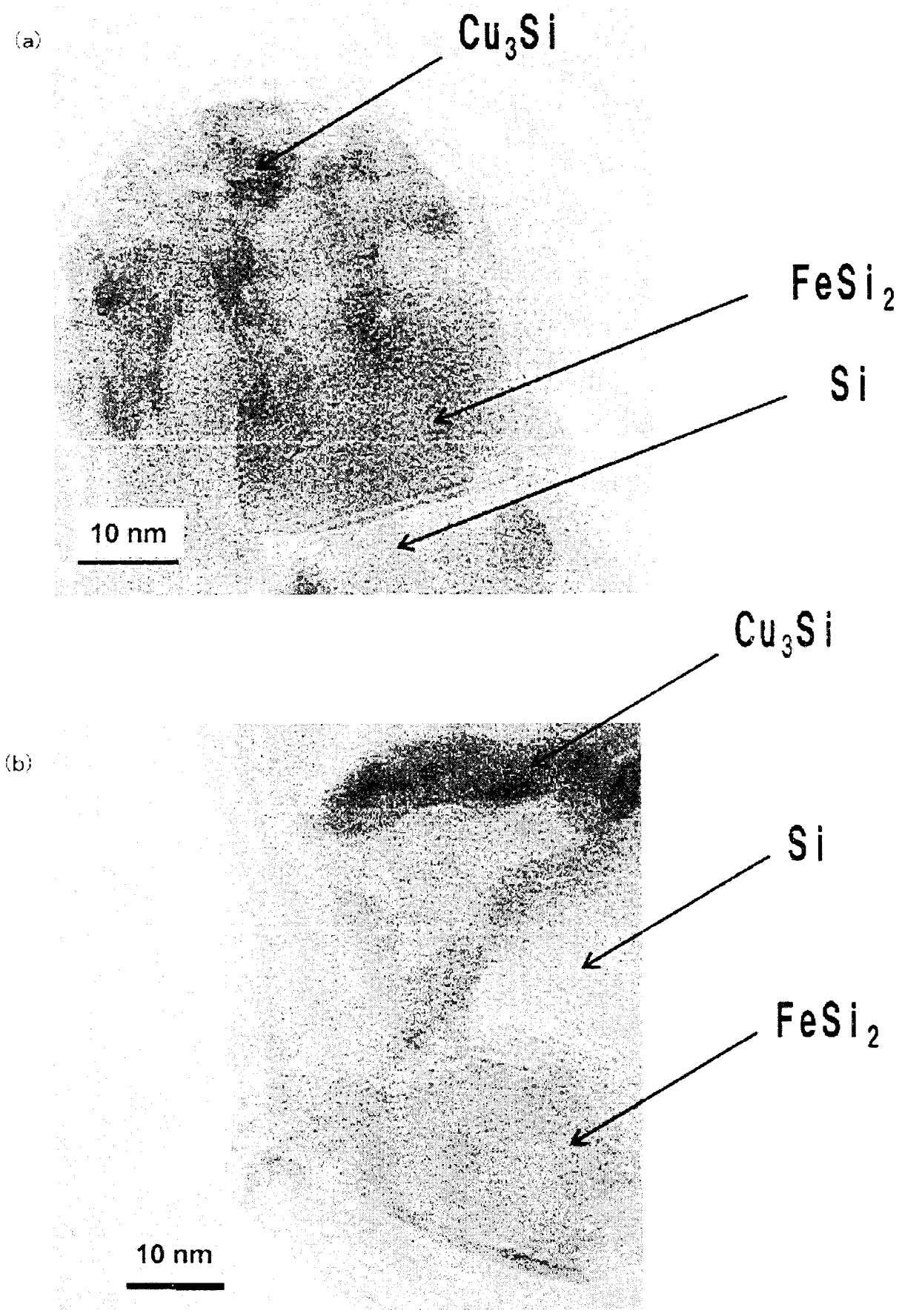


圖 56

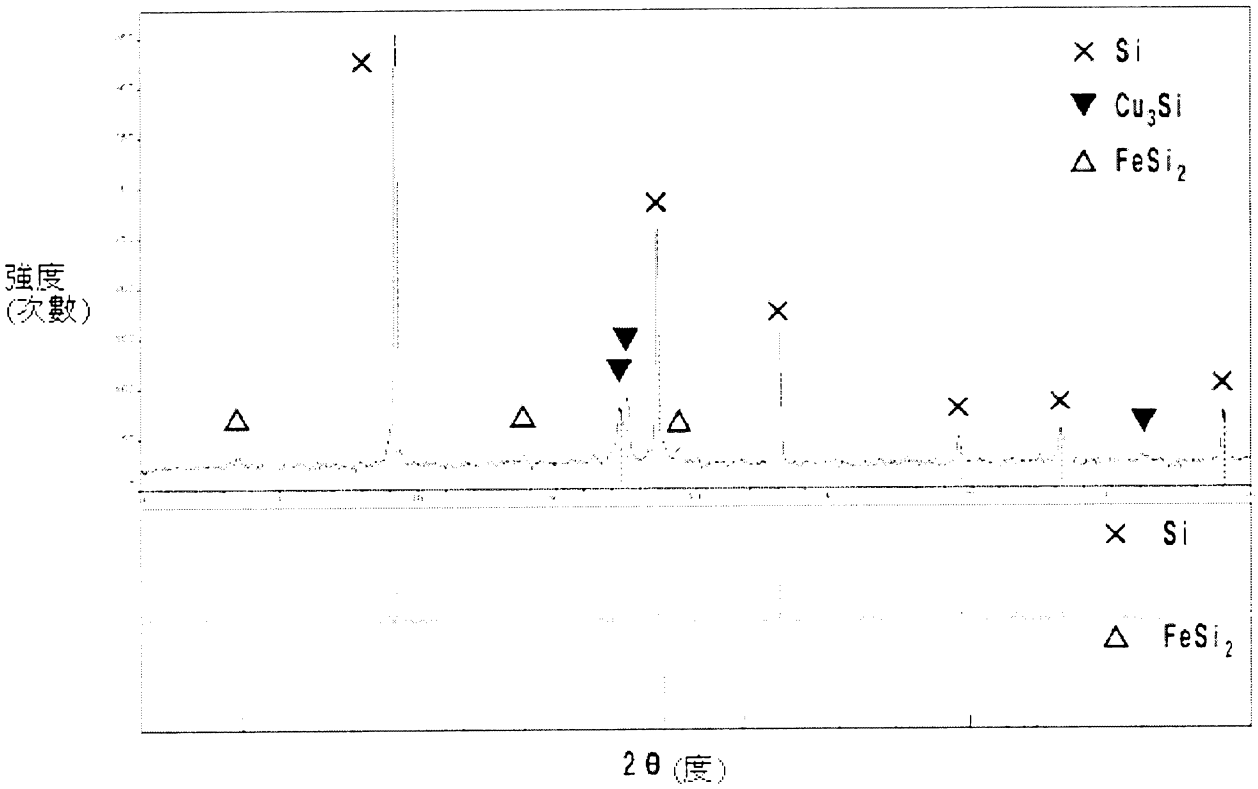

× Si
▼ Cu3Si
△ FeSi2
強度
(次數)
× Si
△ FeSi2
2θ (度)

圖 57

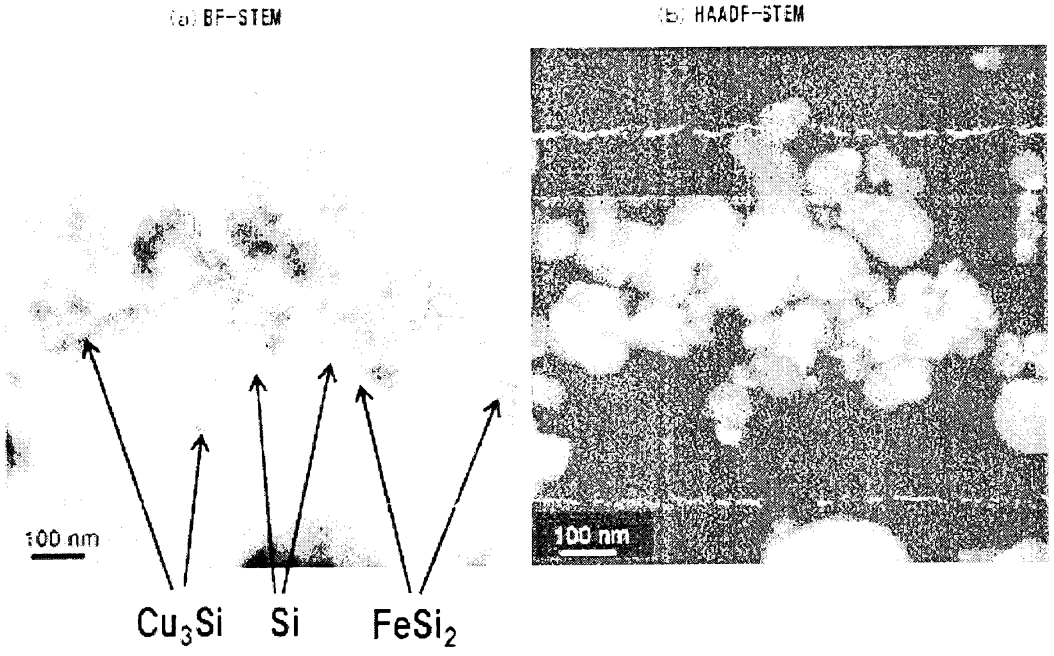

(a) BF-STEM
(b) HAADF-STEM
100 nm
100 nm
Cu3Si
Si
FeSi2

圖 58

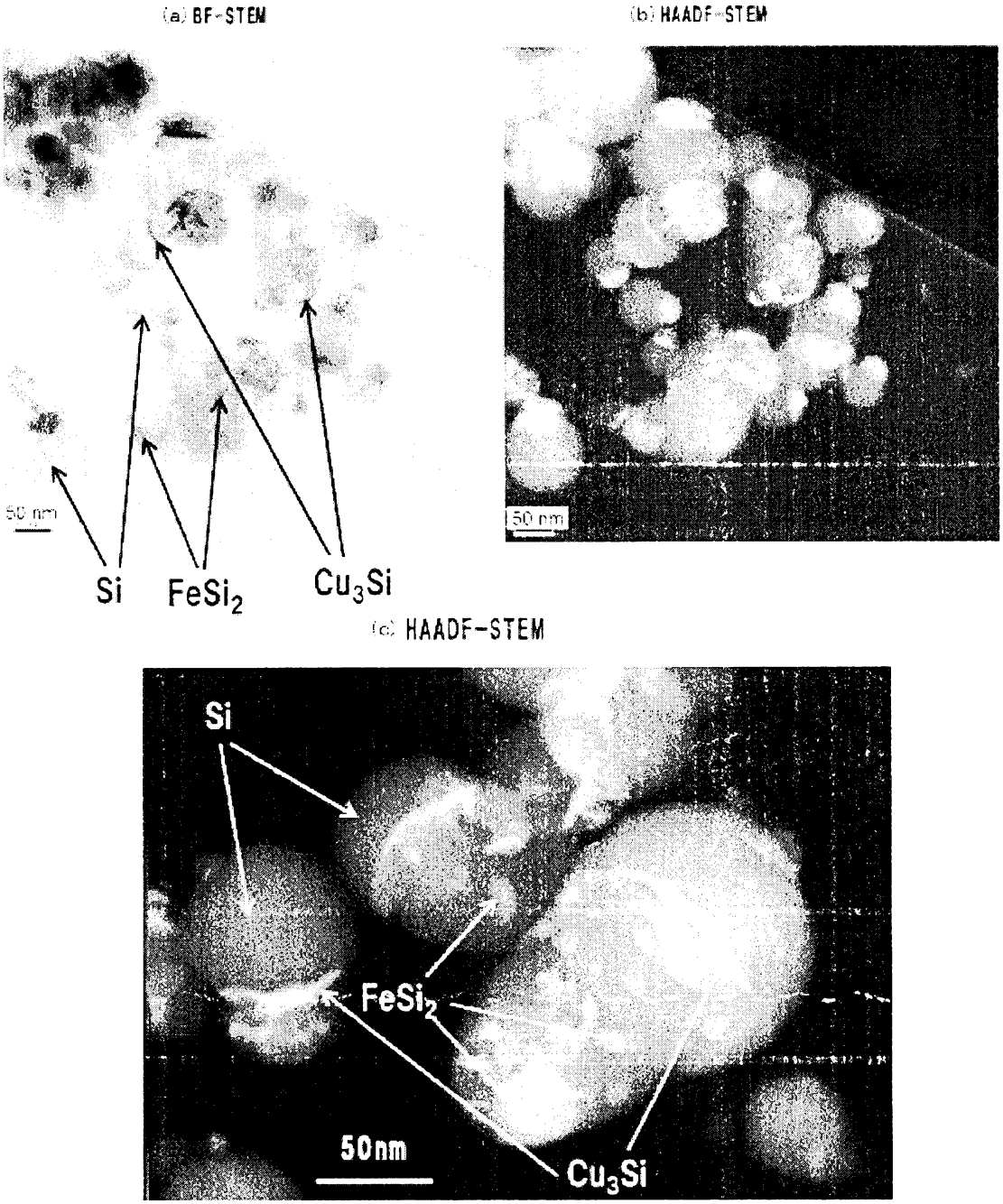

(a) BF-STEM
(b) HAADF-STEM
50 nm
50 nm
Si
FeSi2
Cu3Si
(c) HAADF-STEM
Si
FeSi2
50nm
Cu3Si

圖 59

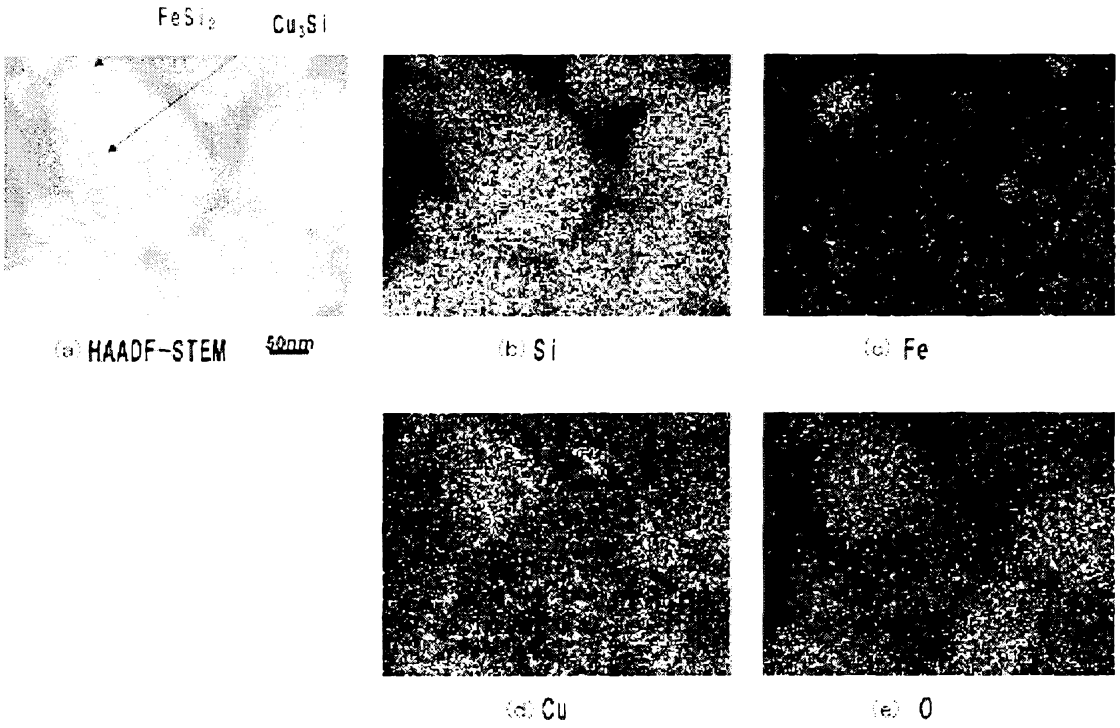

FeSi2
Cu3Si
(a) HAADF-STEM
50nm
(b) Si
(c) Fe
(d) Cu
(e) O

圖 60

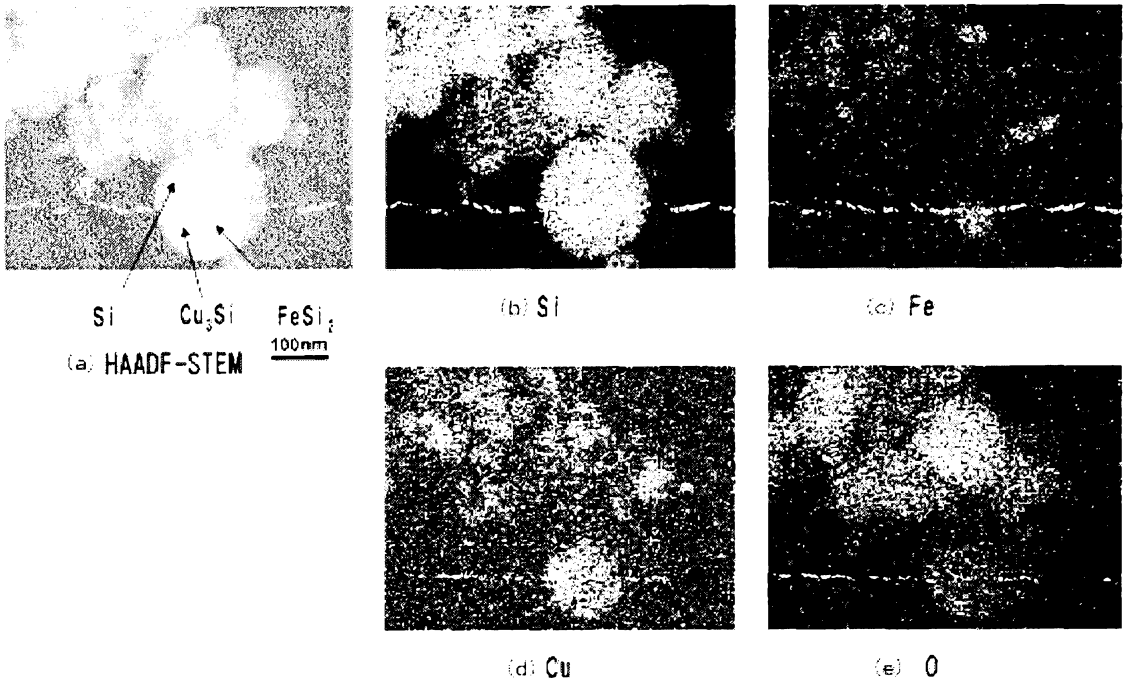

Si
Cu3Si
FeSi2
(a) HAADF-STEM
100nm
(b) Si
(c) Fe
(d) Cu
(e) O

圖 61

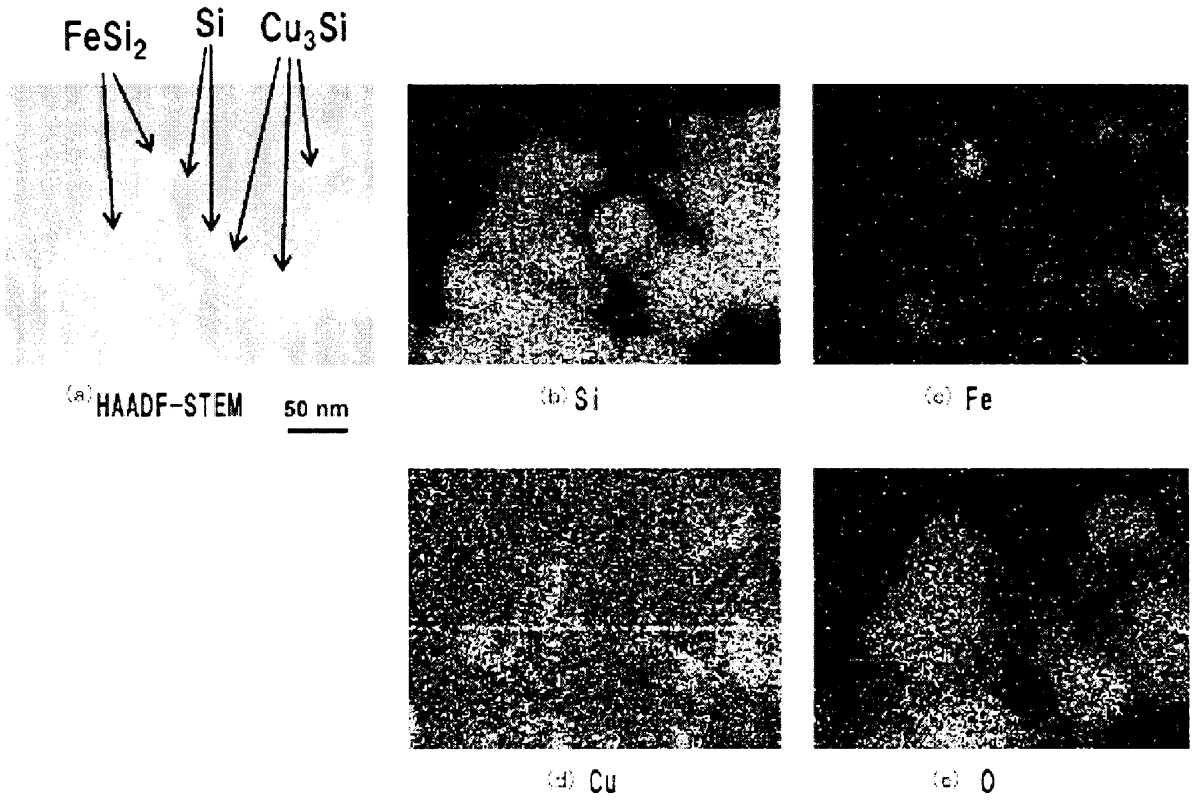

FeSi2
Si
Cu3Si
(a) HAADF-STEM
50 nm
(b) Si
(c) Fe
(d) Cu
(e) O

圖 62

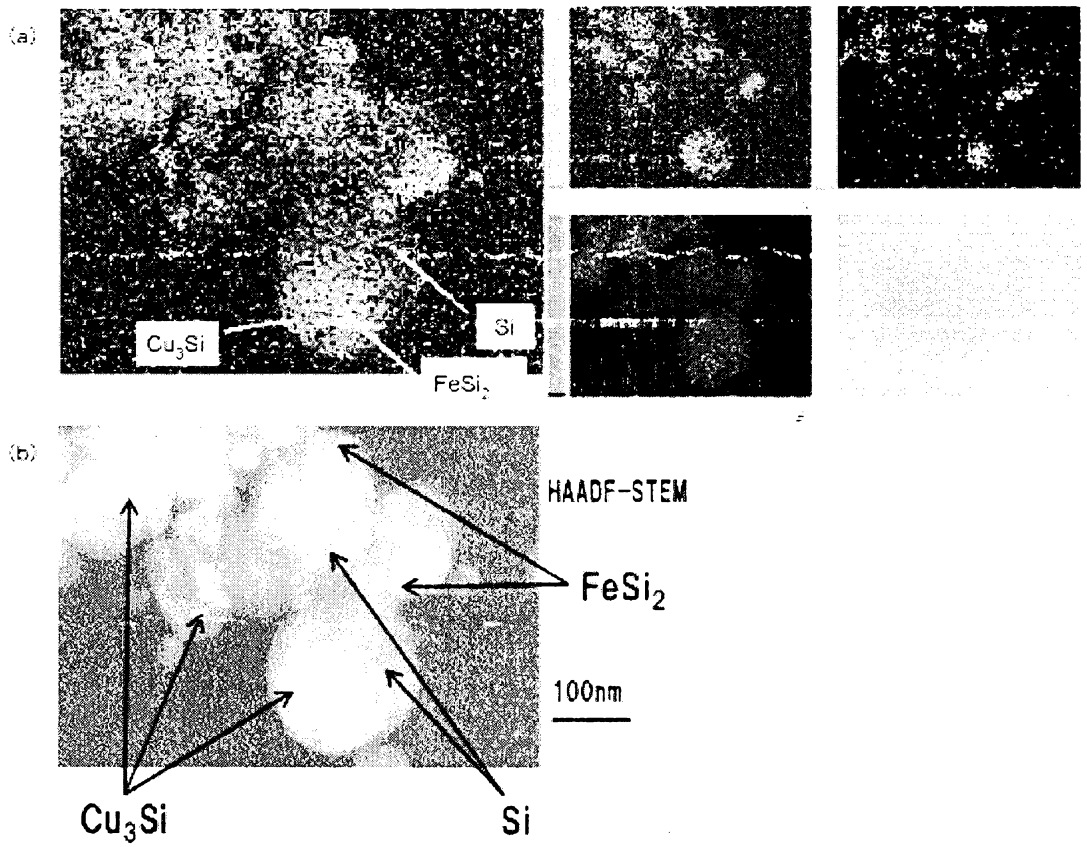

(a)
Cu3Si
Si
FeSi2
(b)
HAADF-STEM
FeSi2
100nm
Cu3Si
Si

圖 63

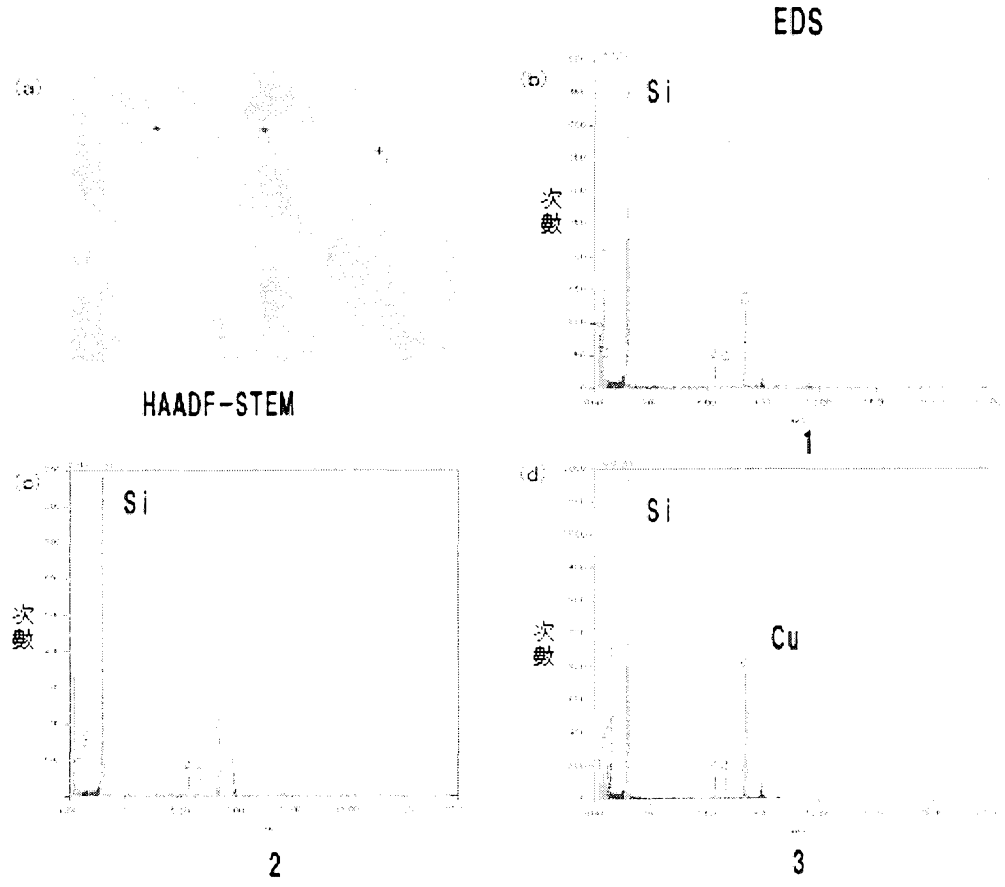

EDS
(a)
(b)
Si
次數
HAADF-STEM
1
(c)
Si
次數
(d)
Si
次數
Cu
2
3

圖 64

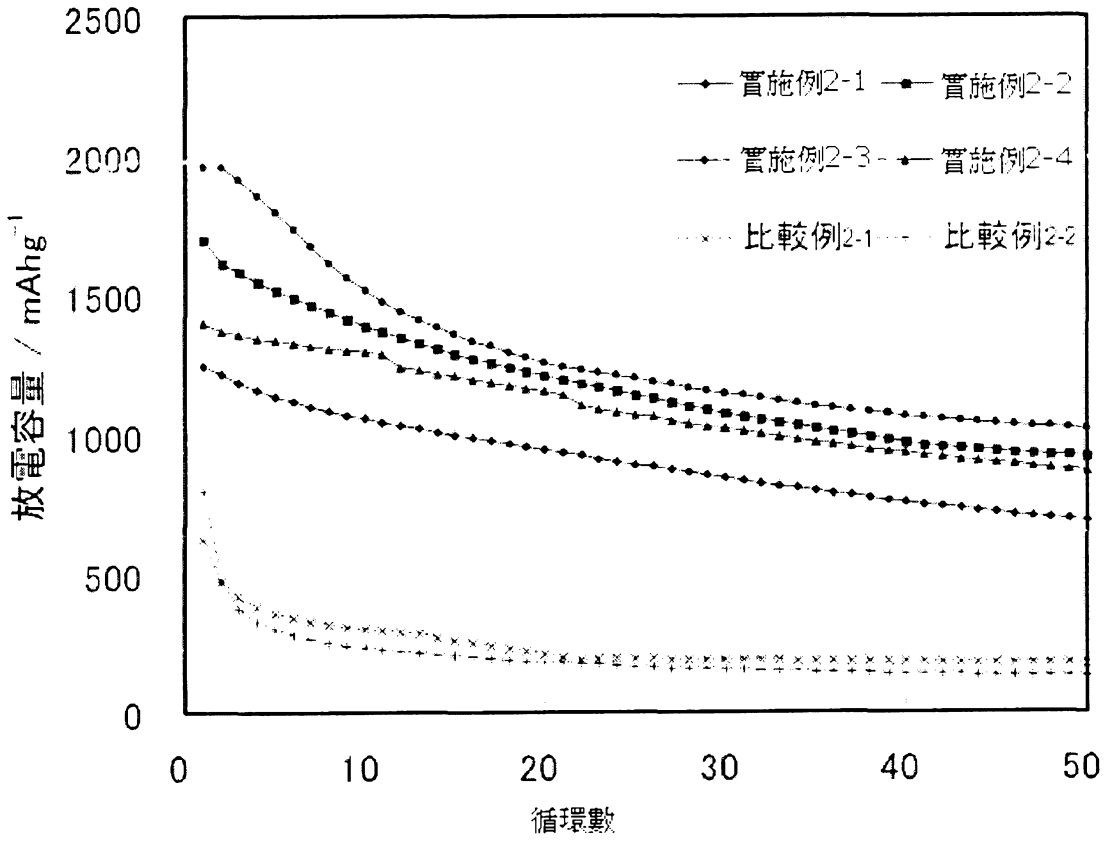

2500
2000
1500
1000
500
0
放電容量 / mAhg-1
0
10
20
30
40
50
循環數
實施例2-1
實施例2-2
實施例2-3
實施例2-4
比較例2-1
比較例2-2

圖 65

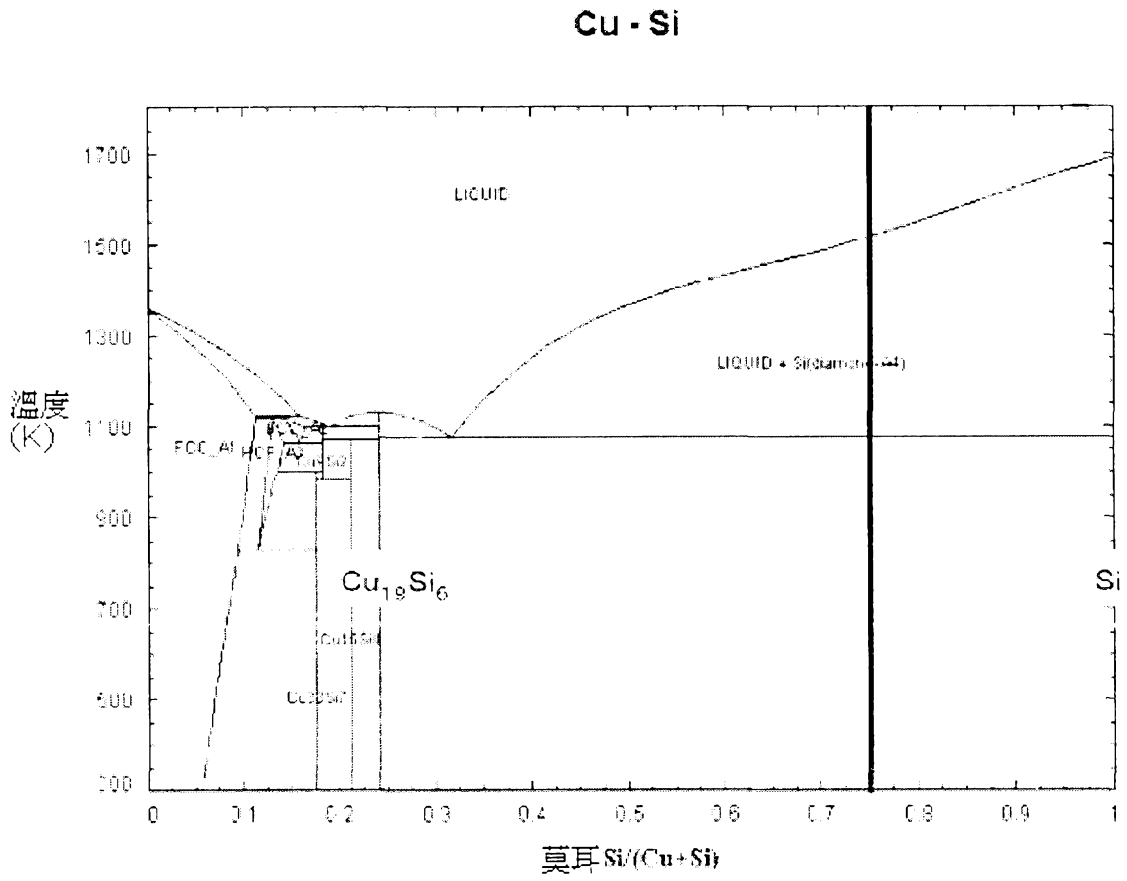

Cu - Si
LIQUID
LIQUID + Si(diamond_A4)
FCC_A1
HCP_A3
$Cu_{19}Si_6$
Si
溫度 (K)
莫耳 Si/(Cu+Si)

圖 66

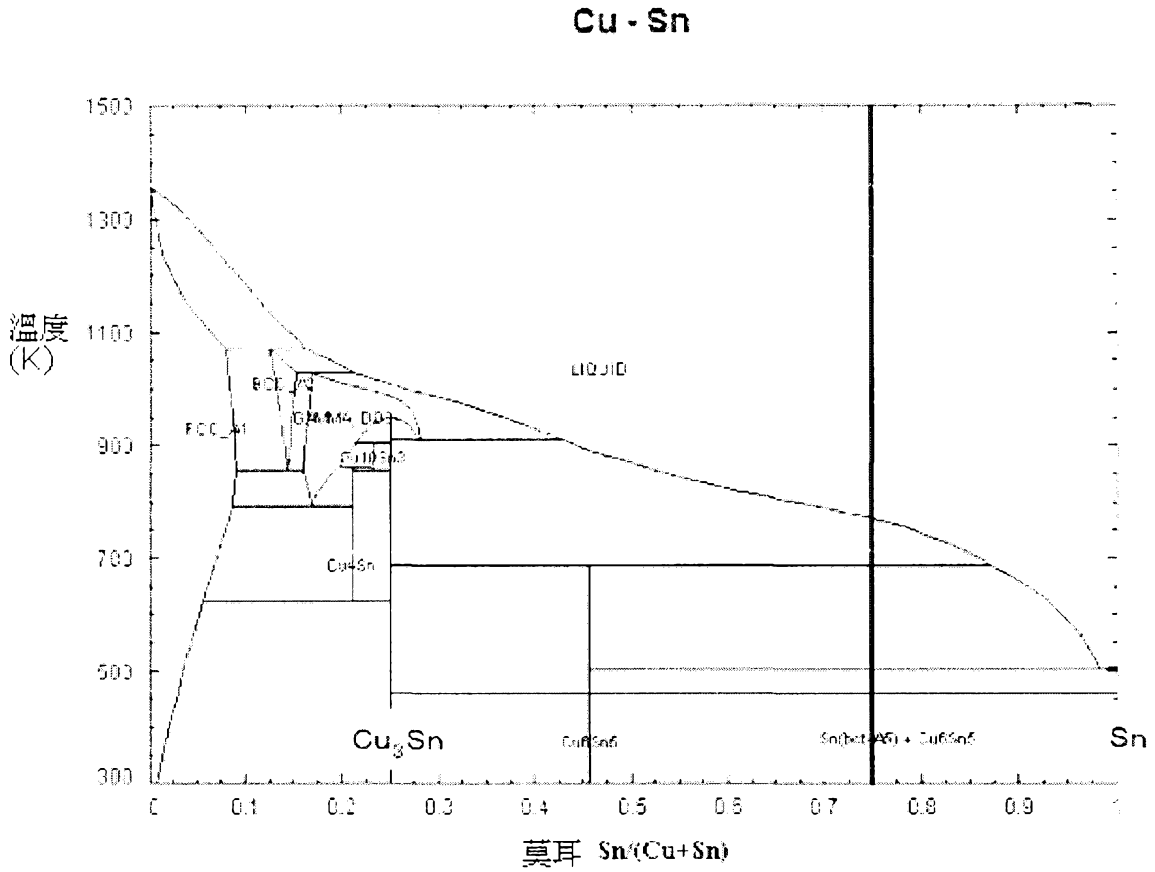

Cu - Sn
LIQUID
FCC_A1
Cu4Sn
Cu_3Sn
Sn
溫度 (K)
莫耳 Sn/(Cu+Sn)

圖 67

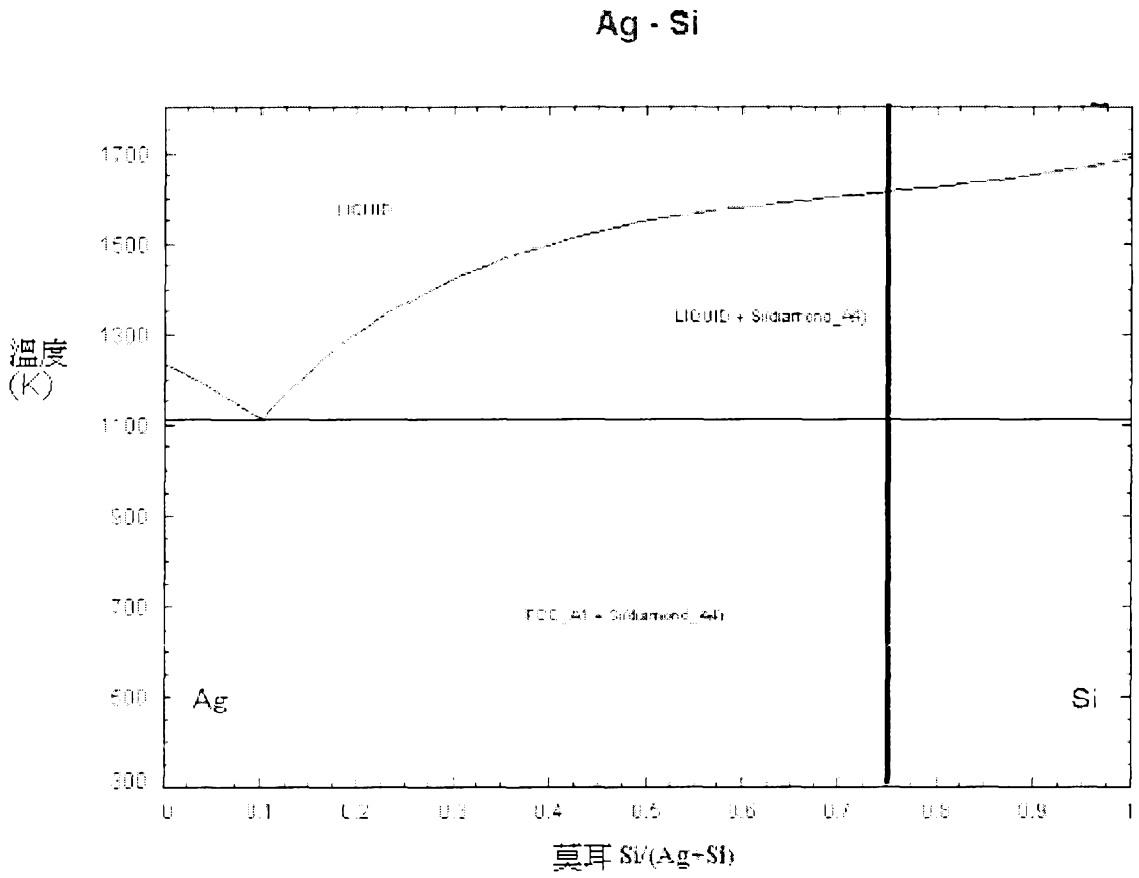

Ag - Si
溫度 (K)
1700
1500
1300
1100
900
700
500
300
LIQUID
LIQUID + Si(diamond_A4)
FCC_A1 + Si(diamond_A4)
Ag
Si
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
莫耳 Si/(Ag+Si)

圖 68

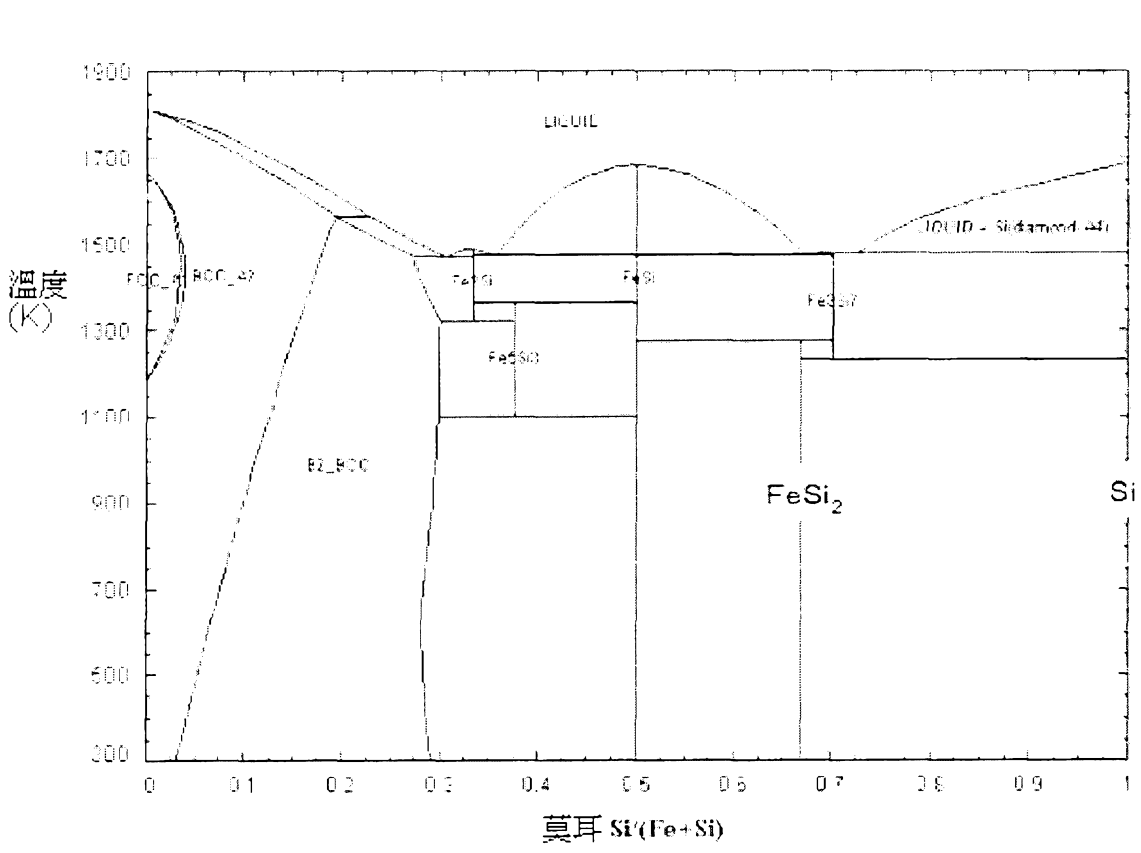

Fe - Si
溫度 (K)
1900
1700
1500
1300
1100
900
700
500
300
LIQUID
FCC_A1
BCC_A2
Fe3Si
Fe5Si3
B2_BCC
FeSi2
Si
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
莫耳 Si/(Fe+Si)

圖 69

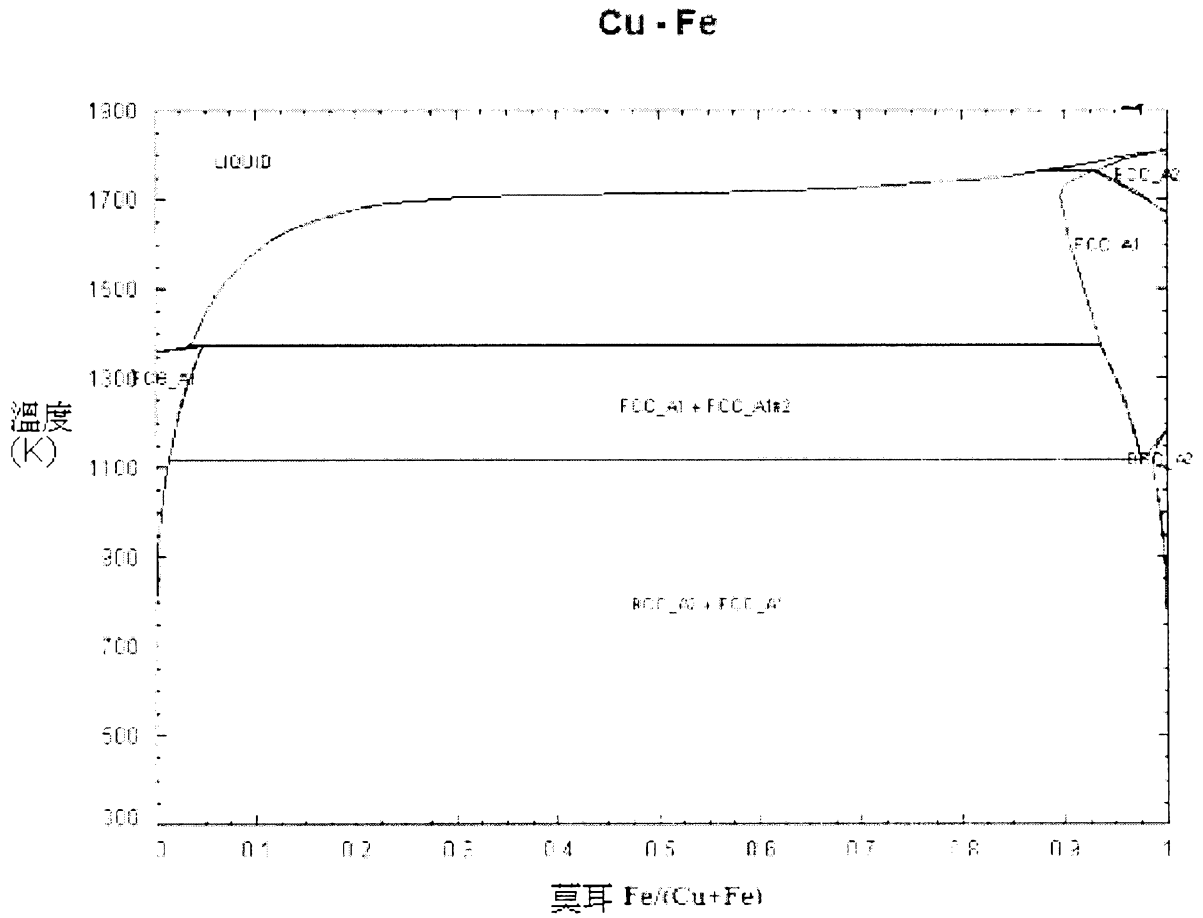

Cu - Fe
1300
1700
1500
1300
1100
900
700
500
300
LIQUID
FCC_A2
FCC_A1
FCC_A1 + FCC_A1#2
FCC_A2
FCC_A2 + FCC_A1
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
溫度 (K)
莫耳 Fe/(Cu+Fe)

圖 70

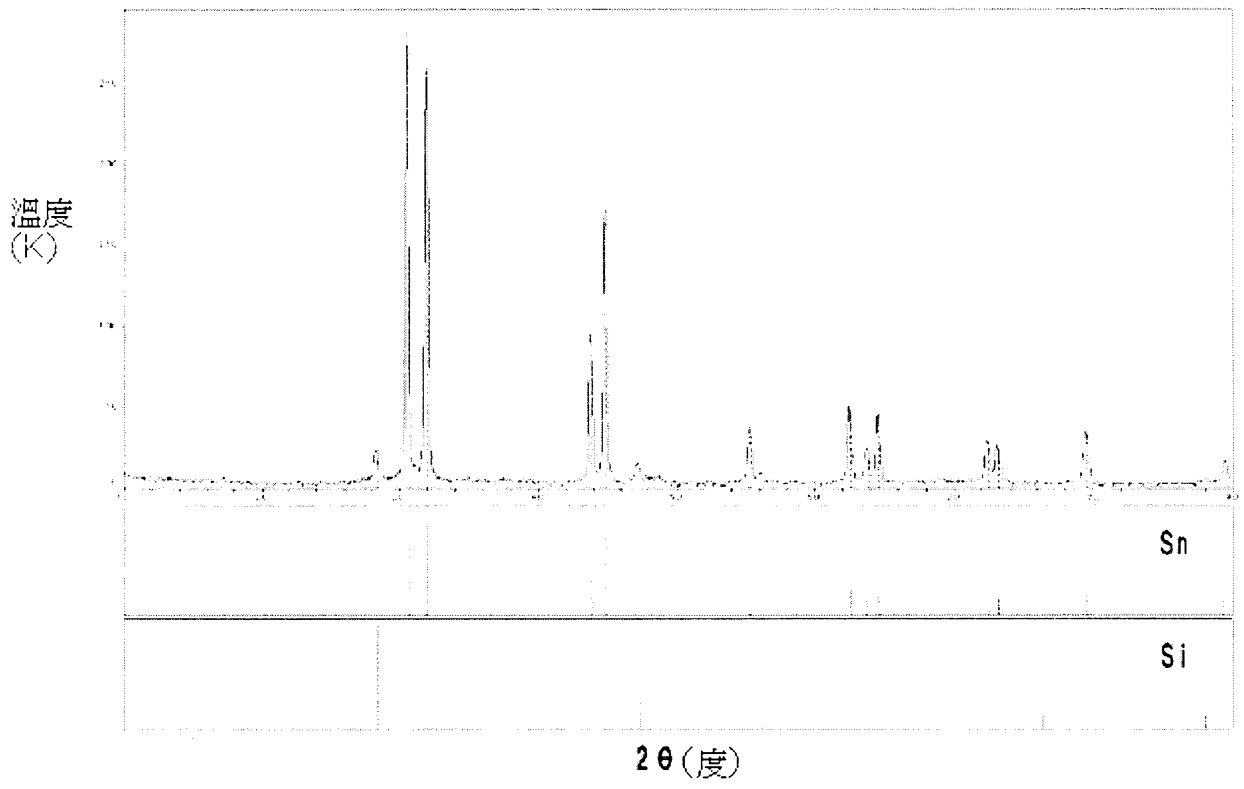

溫度 (K)
Sn
Si
2θ(度)

圖 71

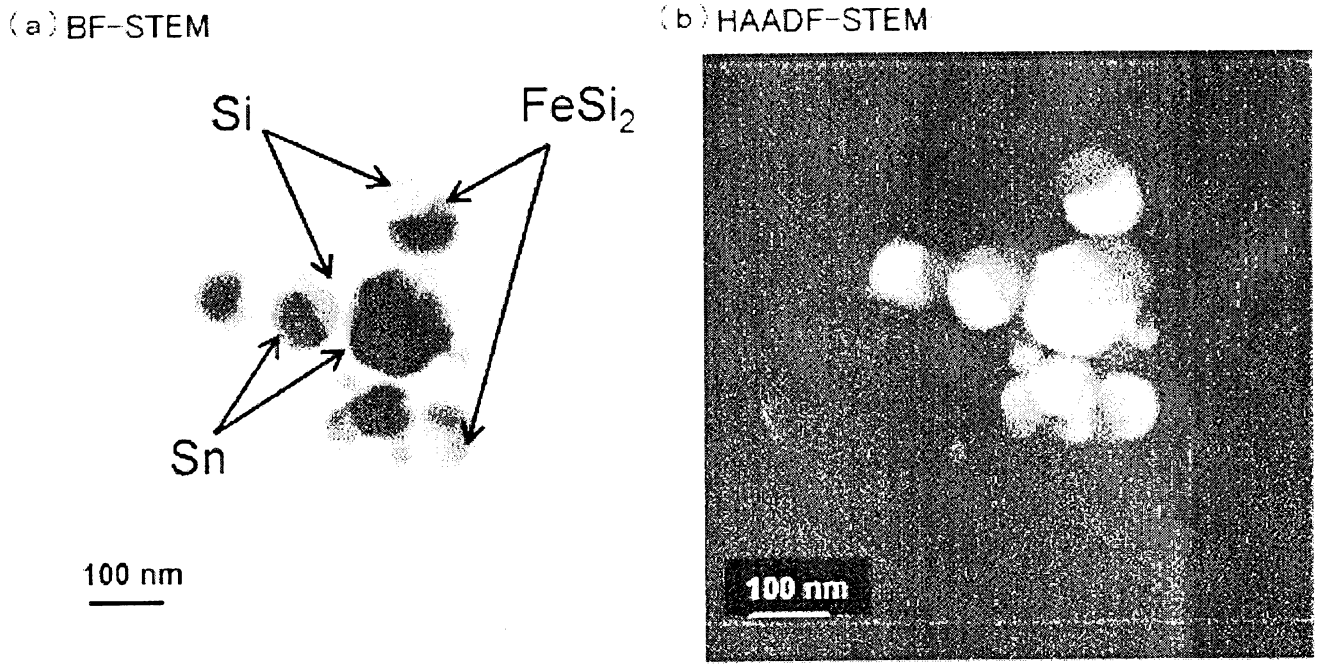

(a) BF-STEM
Si
$FeSi_2$
Sn
100 nm
(b) HAADF-STEM
100 nm

圖 72

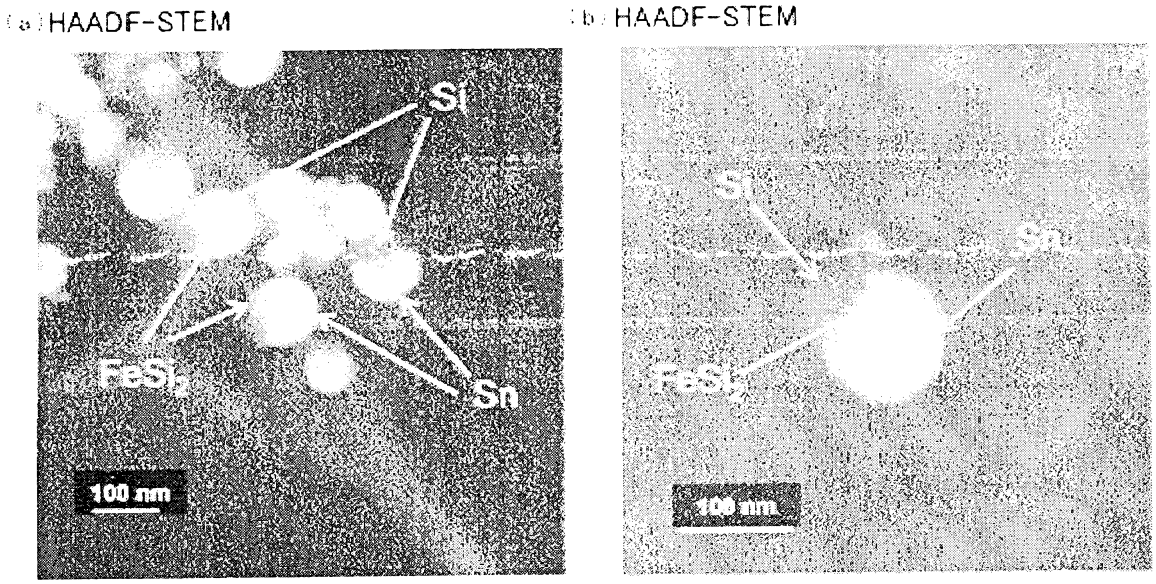

(a) HAADF-STEM
Si
$FeSi_2$
Sn
100 nm
(b) HAADF-STEM
Si
Sn
$FeSi_2$
100 nm

圖 73

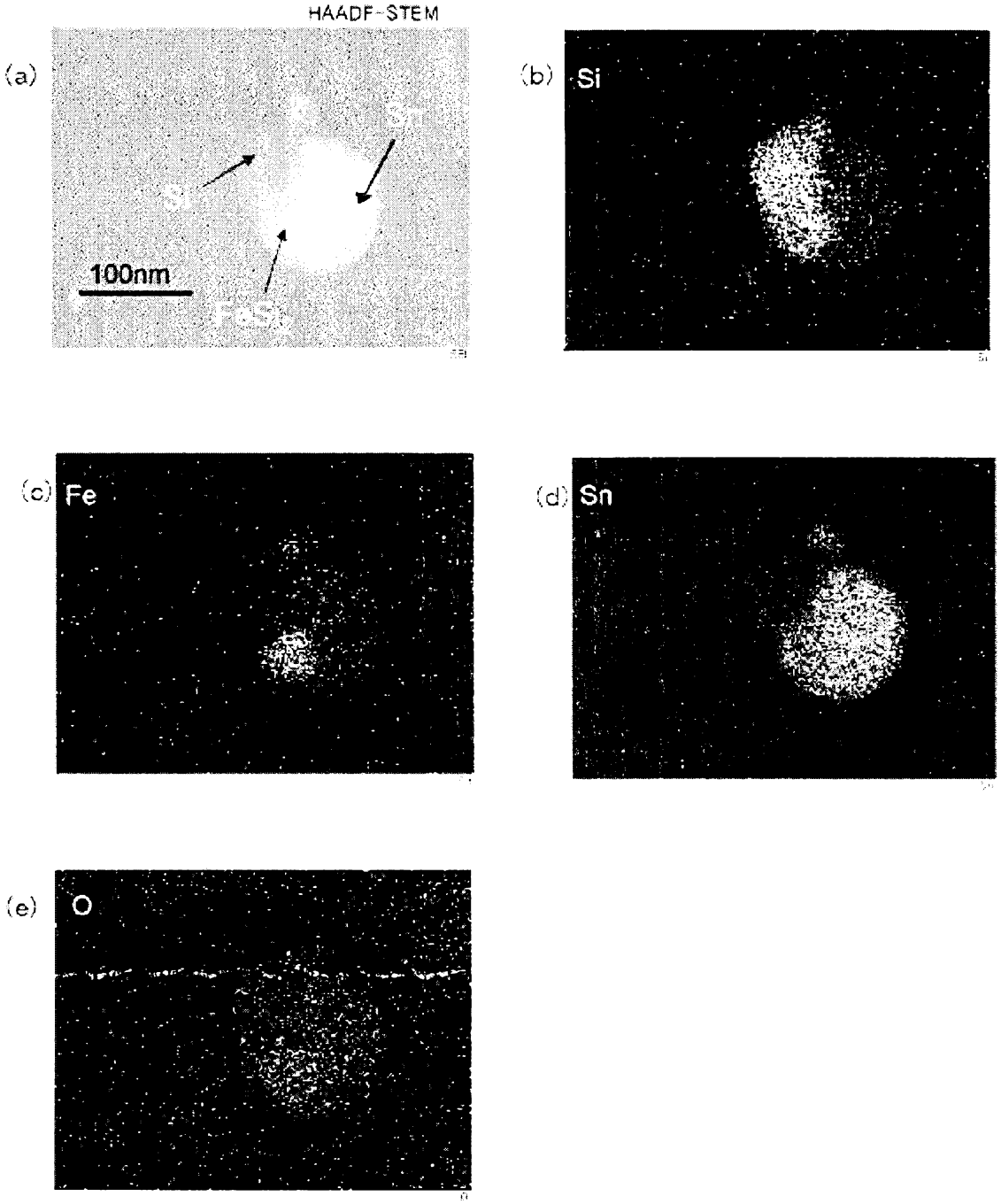


圖 74

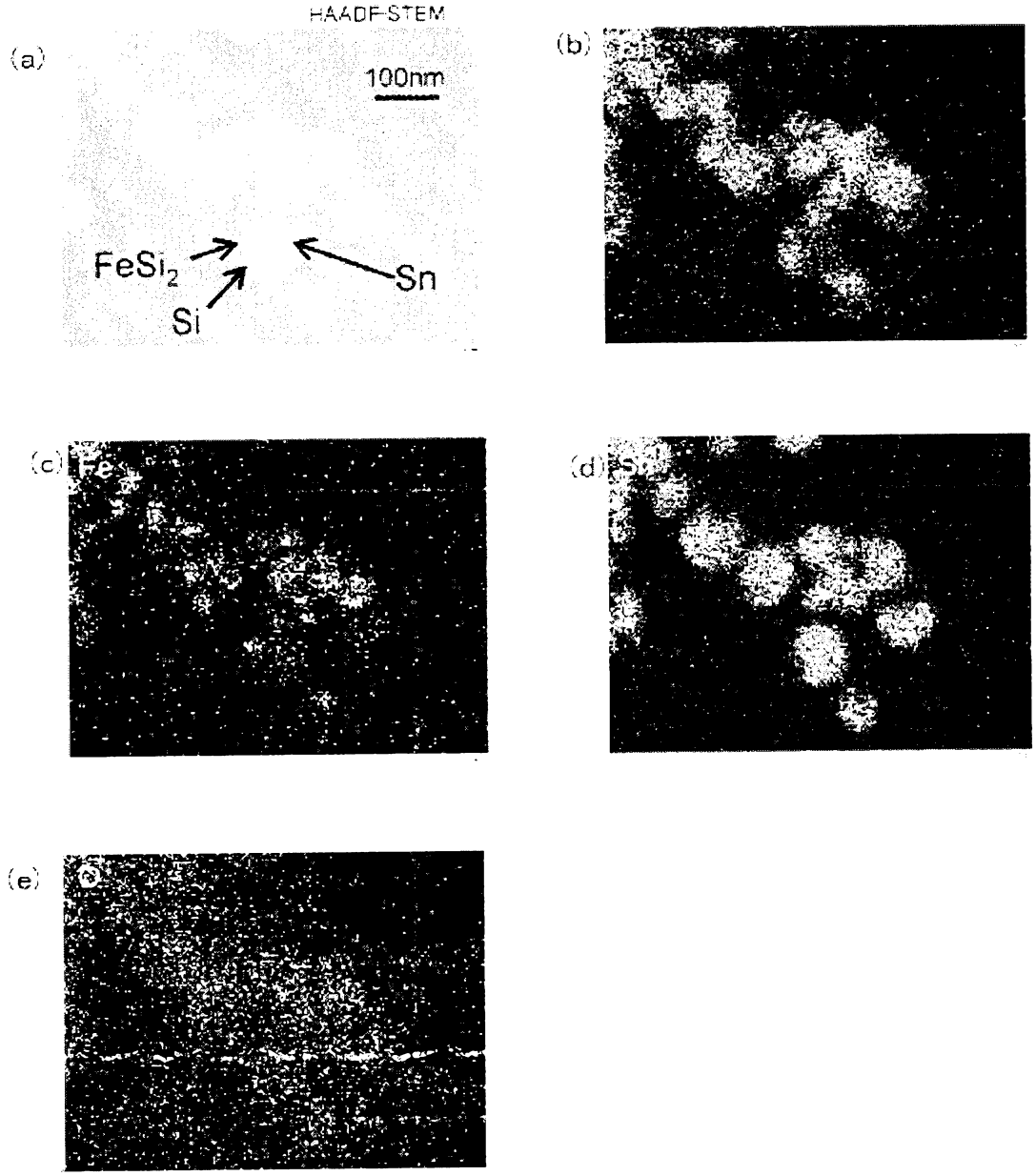


圖 75

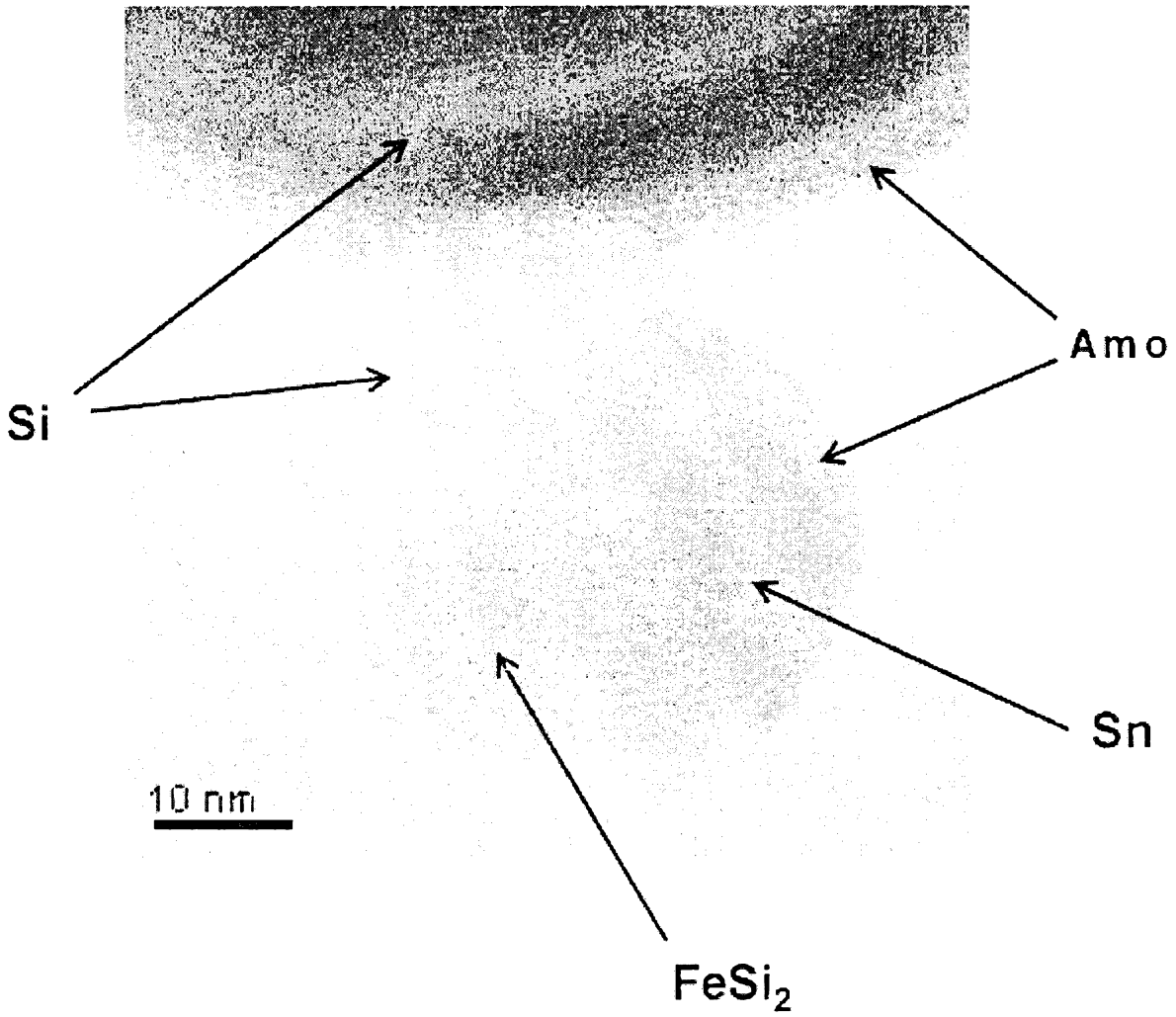


圖 76

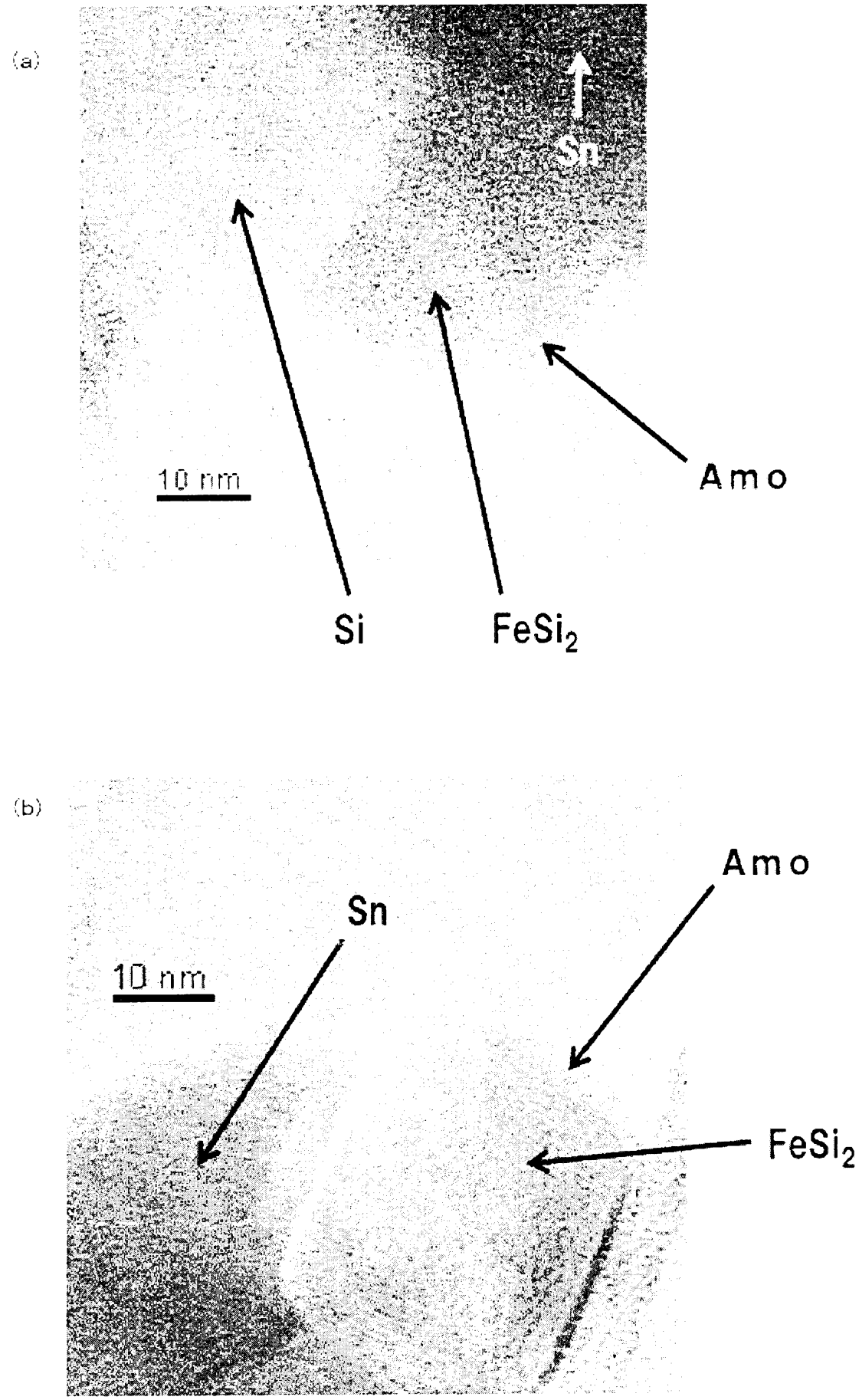


圖 77

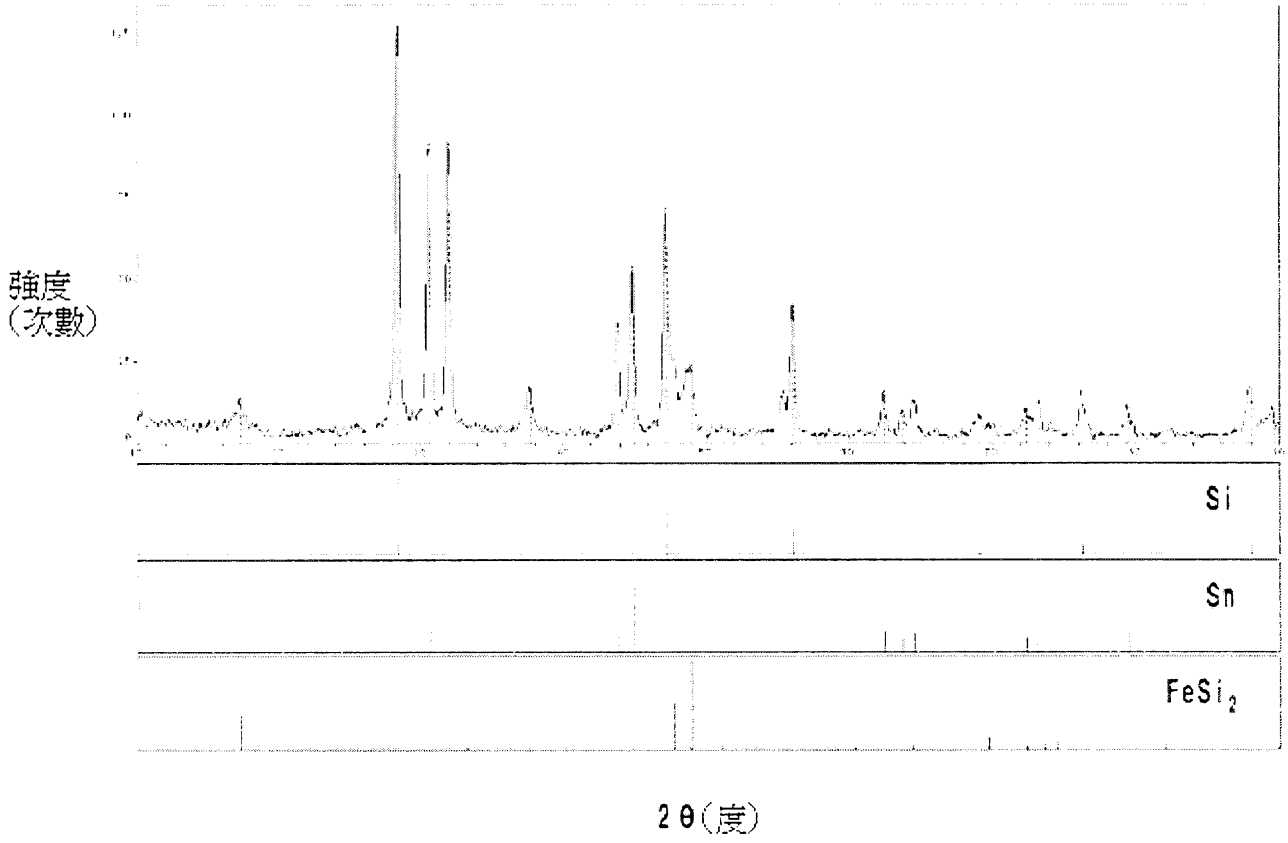


圖 78

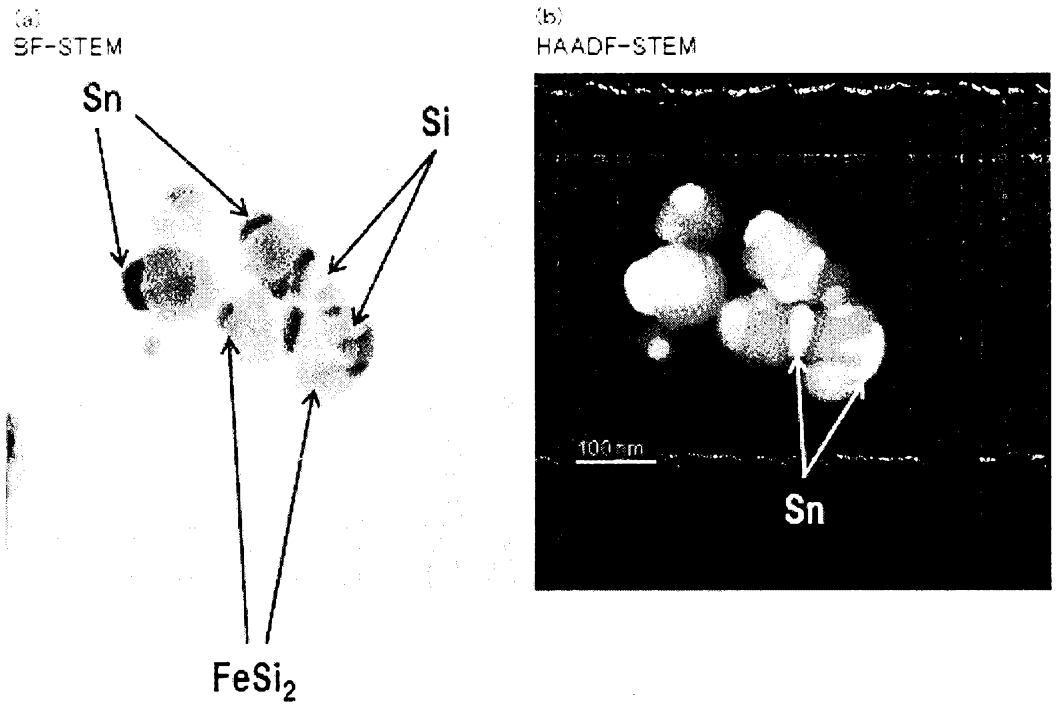


圖 79

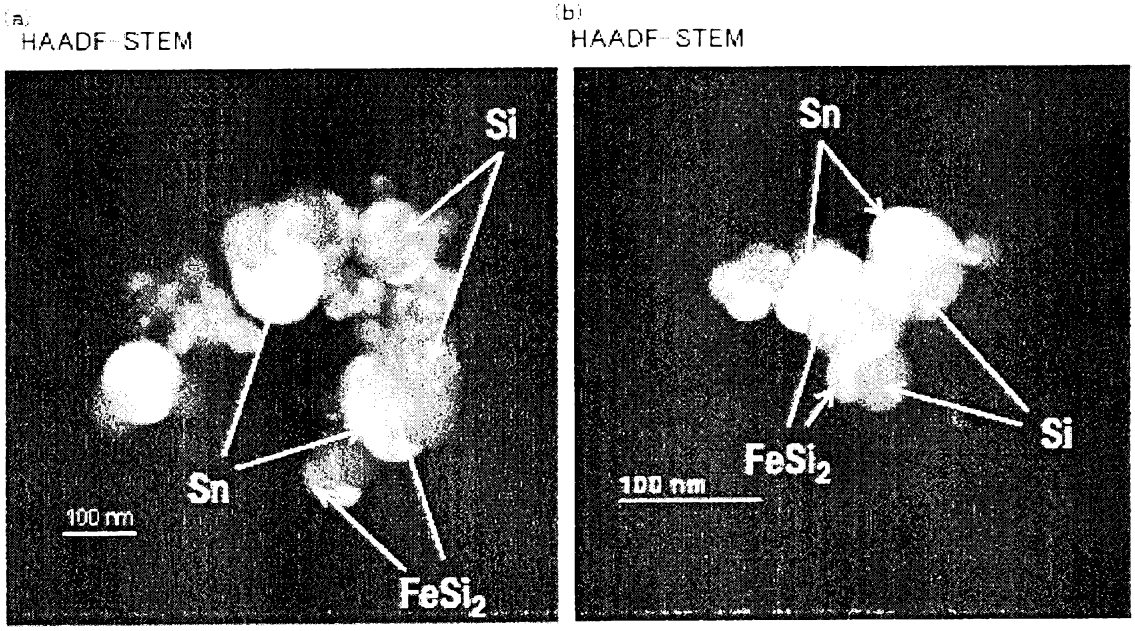

(a)
HAADF-STEM
Si
Sn
100 nm
FeSi2
(b)
HAADF-STEM
Sn
Si
FeSi2
100 nm

圖 80

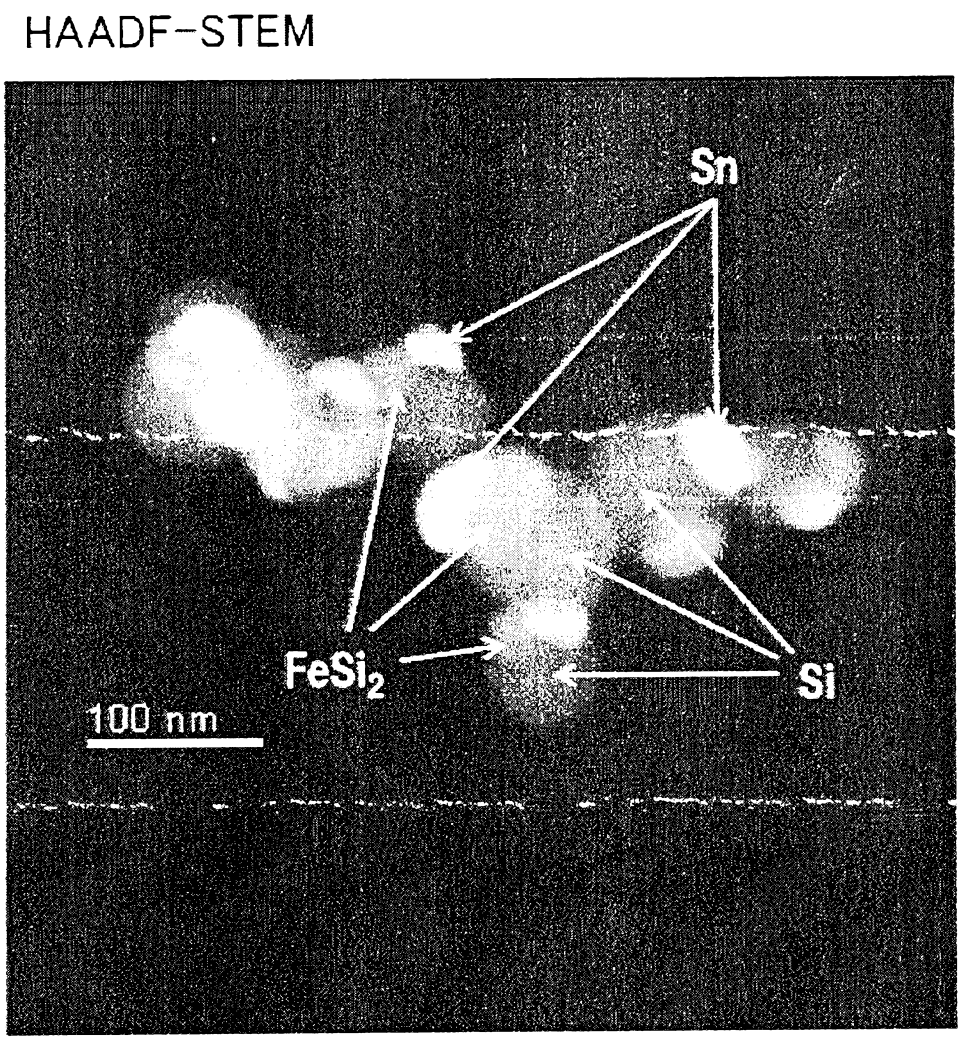

HAADF-STEM
Sn
FeSi2
Si
100 nm

圖 81

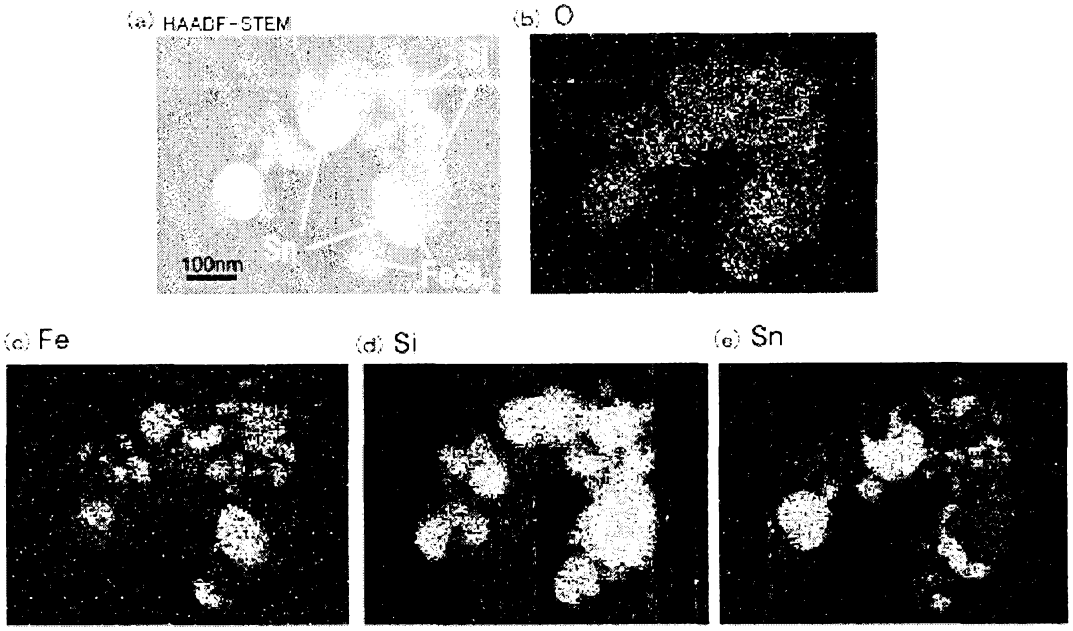

(a) HAADF-STEM
100nm
(b) O
(c) Fe
(d) Si
(e) Sn

圖 82

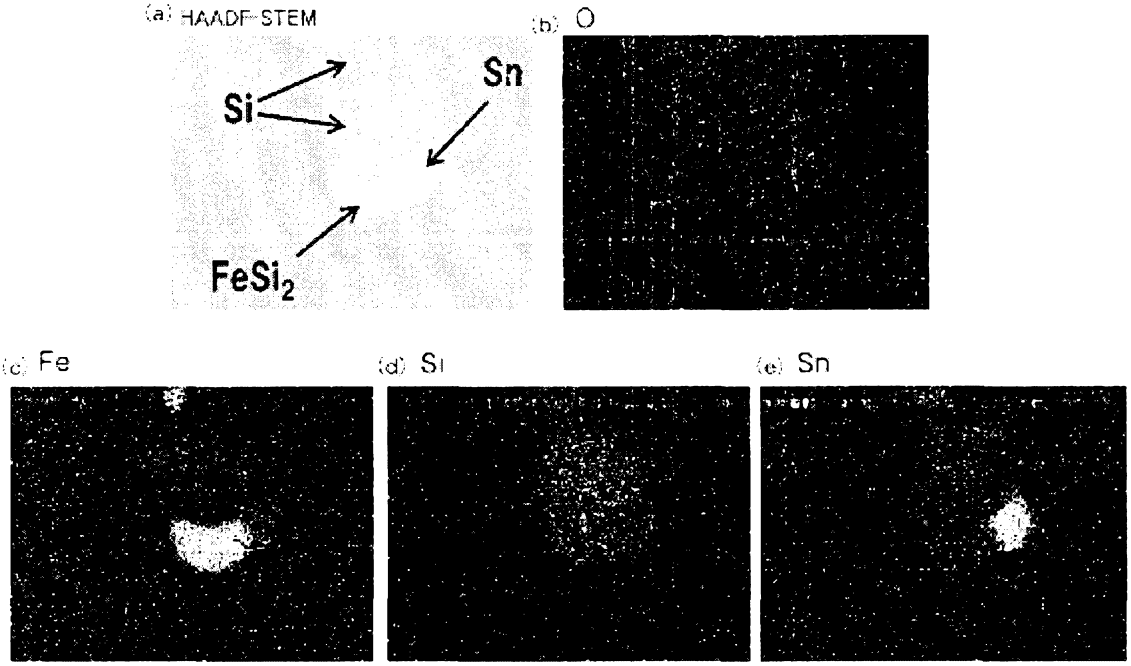

(a) HAADF-STEM
Si
Sn
FeSi2
(b) O
(c) Fe
(d) Si
(e) Sn

圖 83

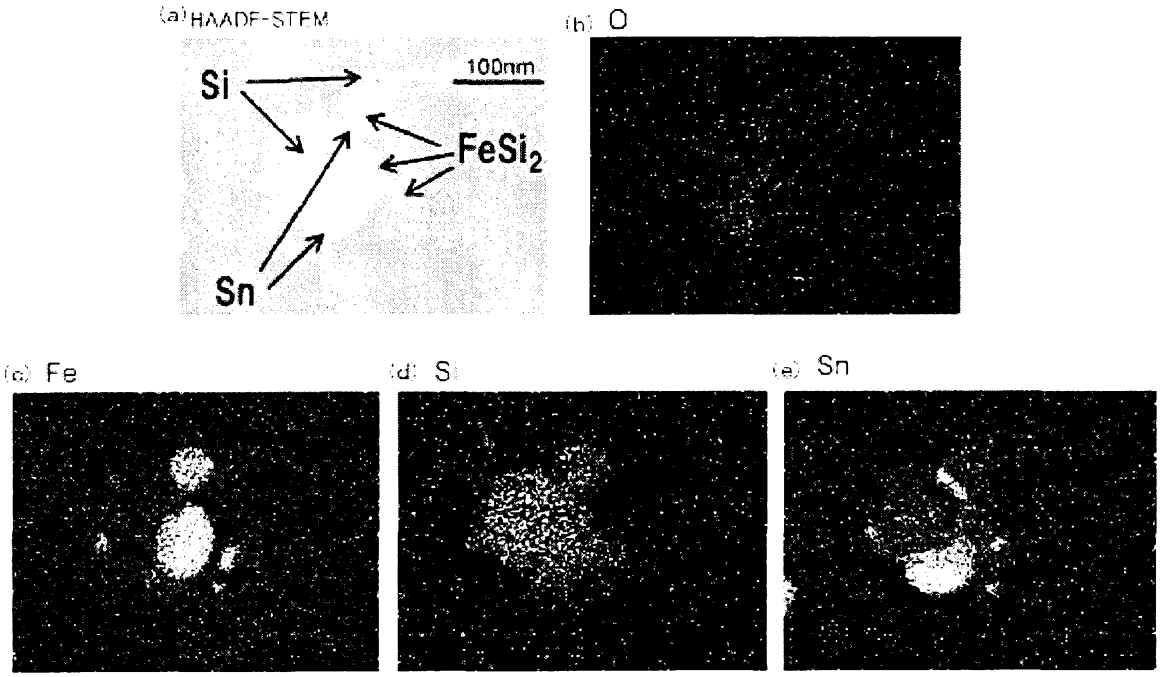


圖 84

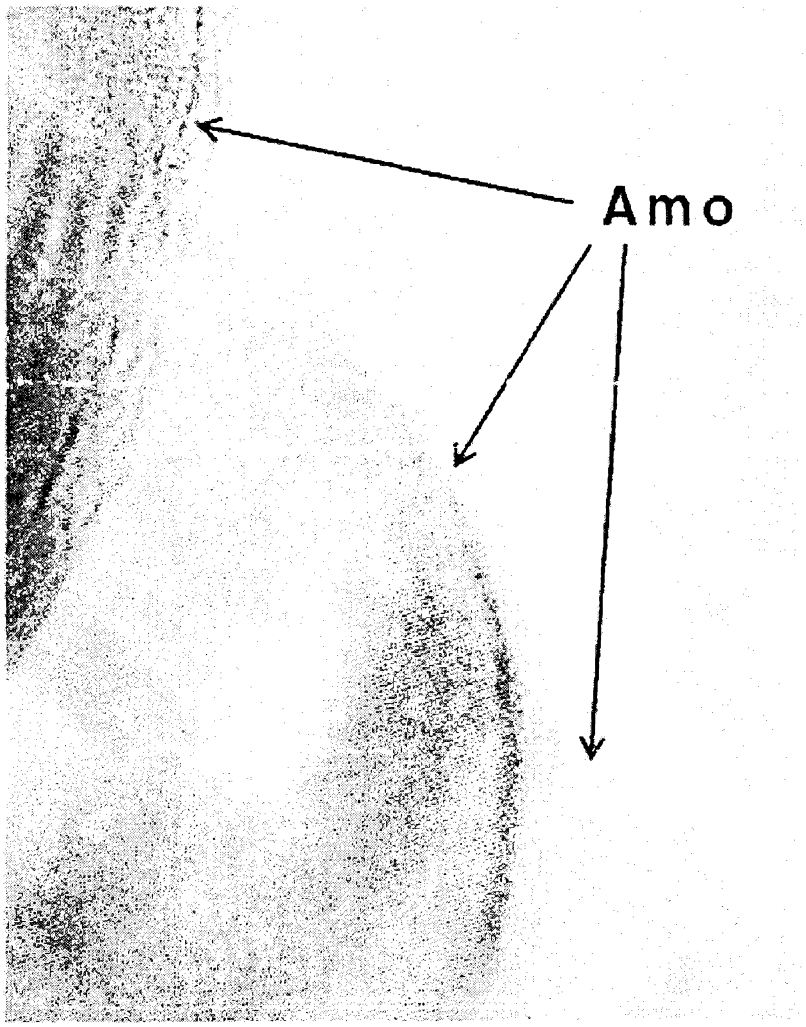


圖 85

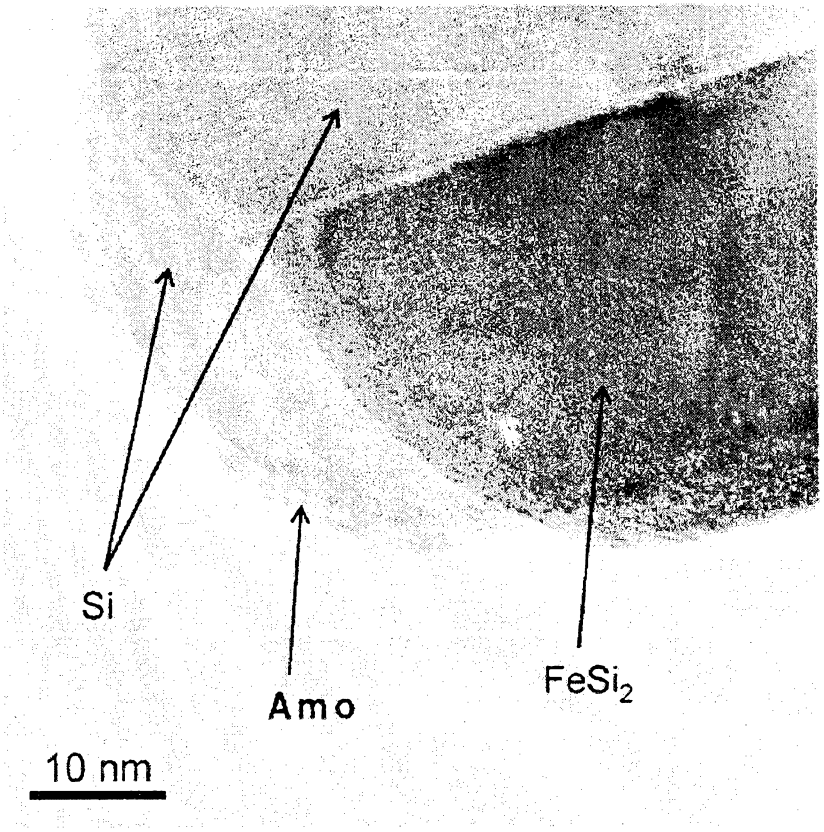


圖 86

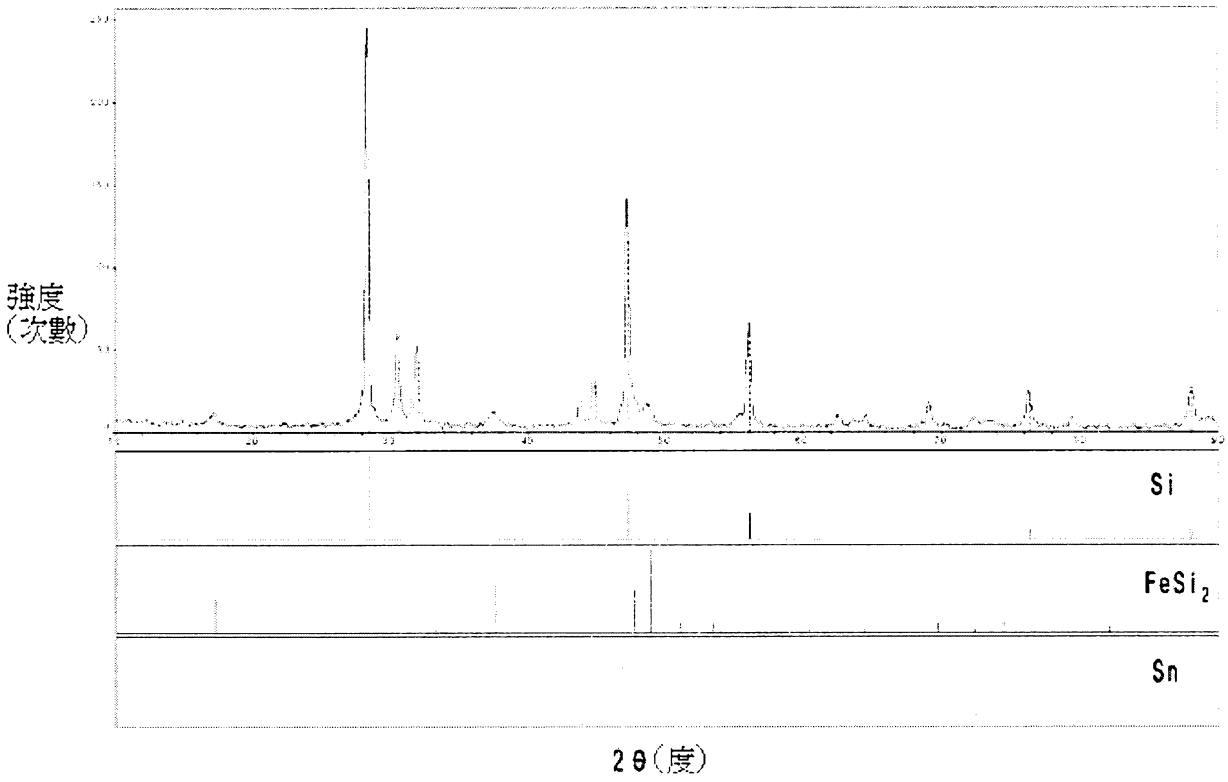


圖 87

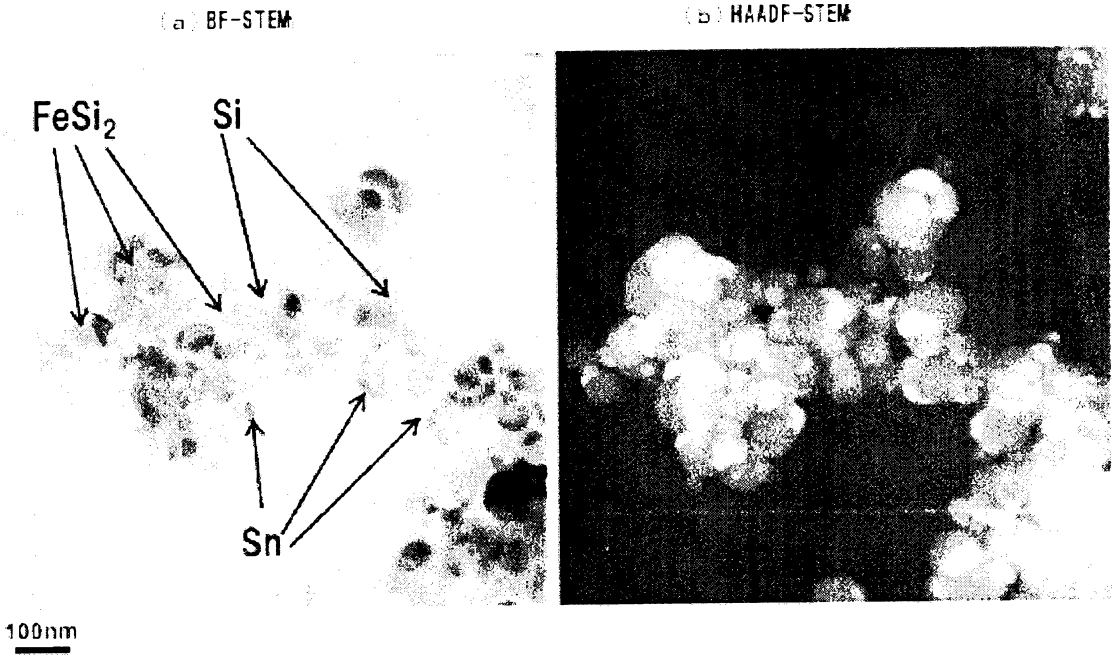
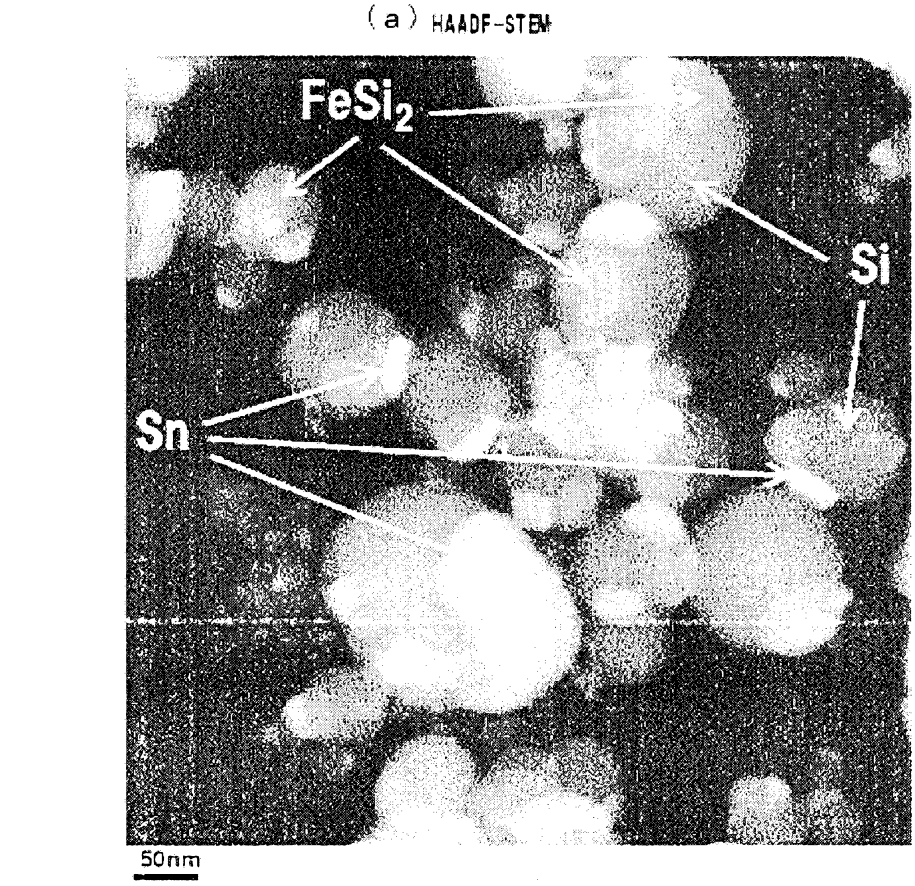


圖 88



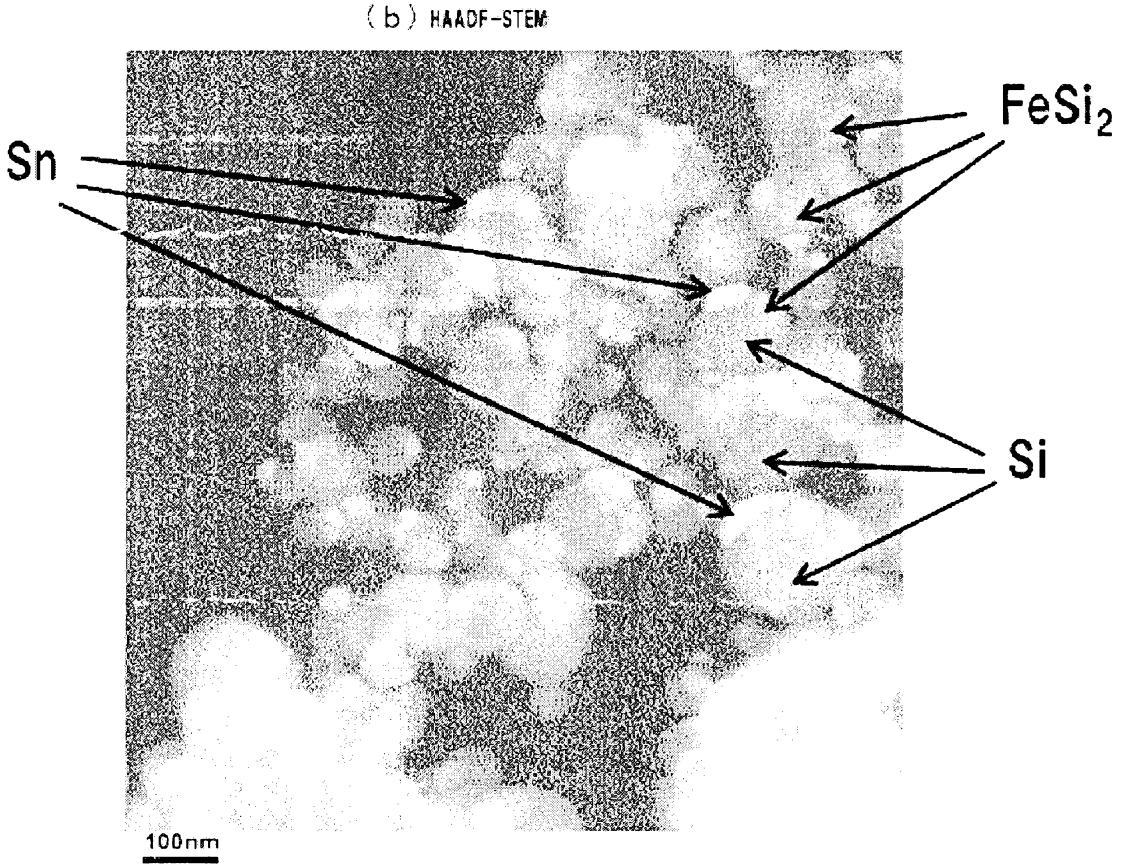


圖 89

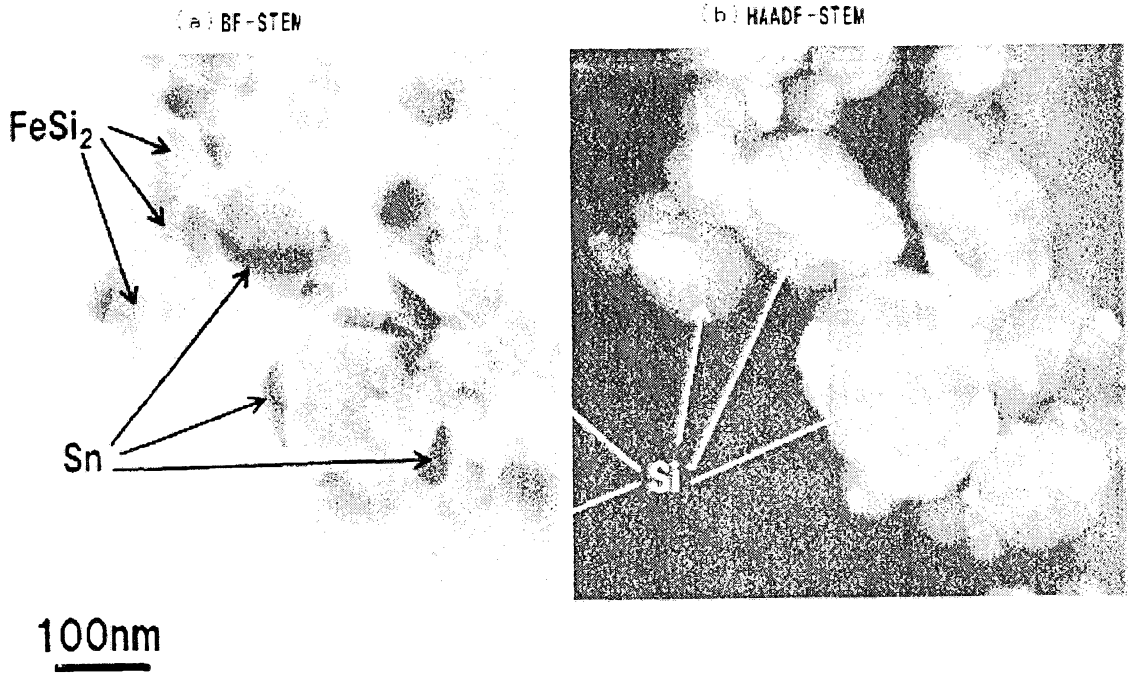

(a) BF-STEM
(b) HAADF-STEM
FeSi2
Sn
Si
100nm

圖 90

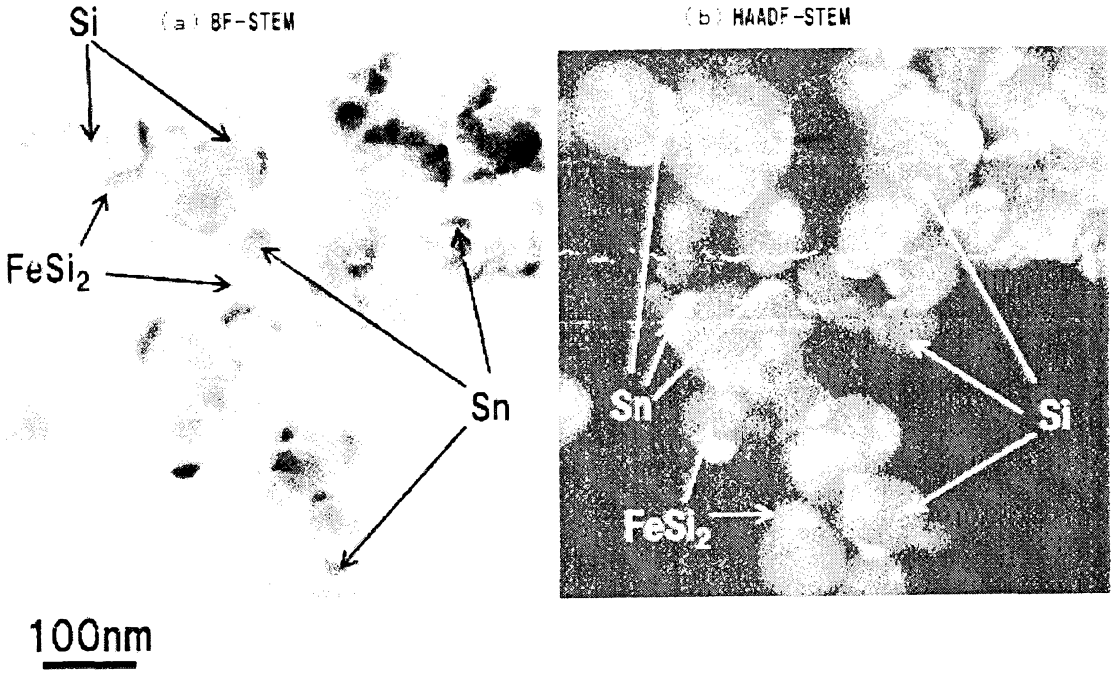

Si
(a) BF-STEM
(b) HAADF-STEM
FeSi2
Sn
Sn
Si
FeSi2
100nm

圖 91

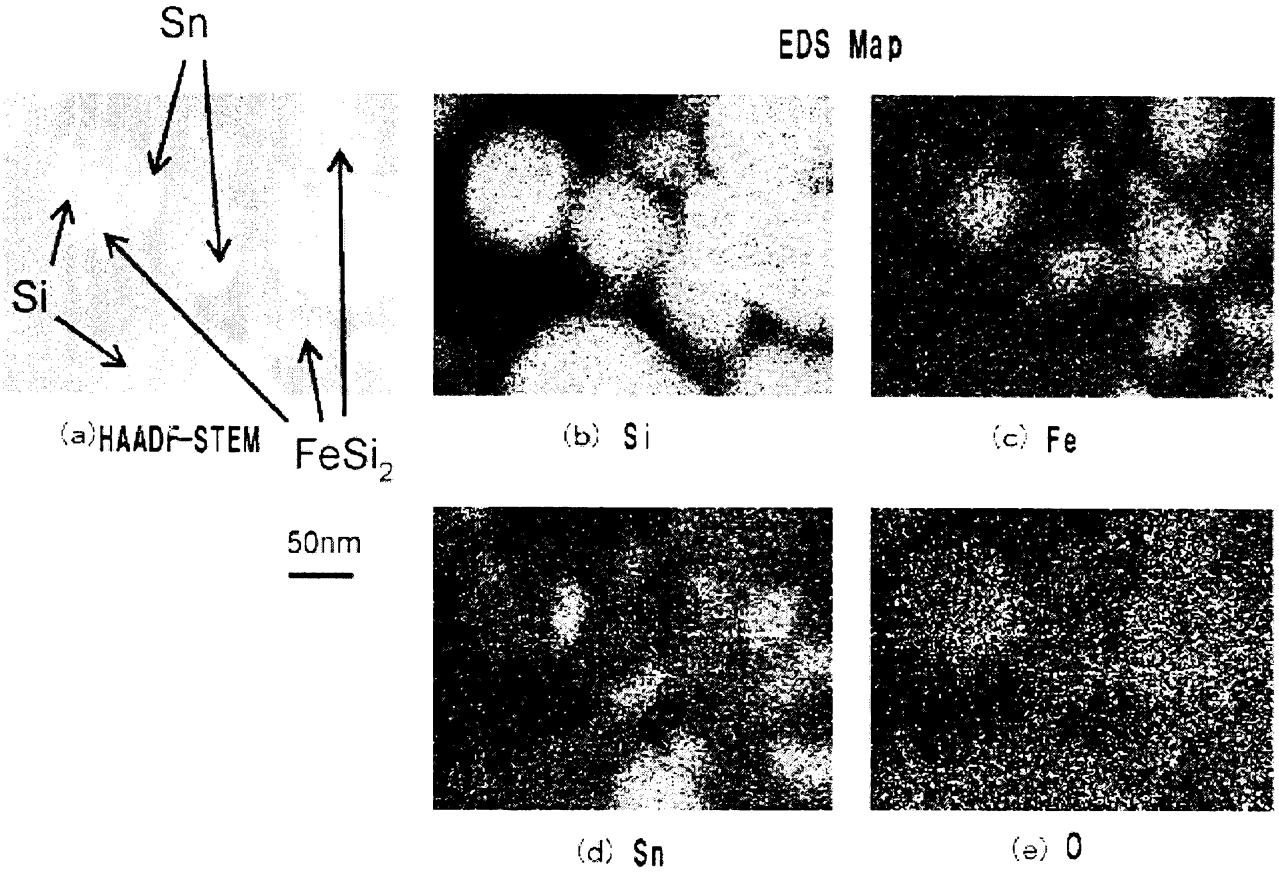

Sn
Si
(a)HAADF-STEM
FeSi2
50nm
EDS Map
(b) Si
(c) Fe
(d) Sn
(e) O

圖 92

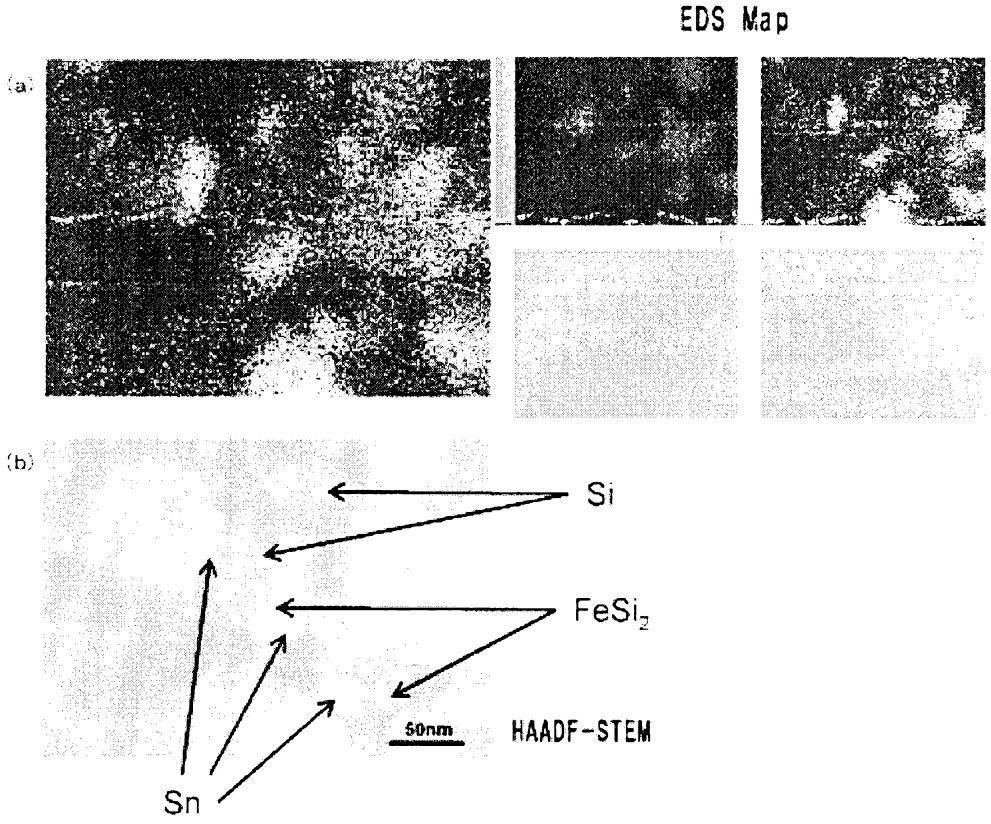

EDS Map
(a)
(b)
Si
FeSi2
50nm
HAADF-STEM
Sn

圖 93

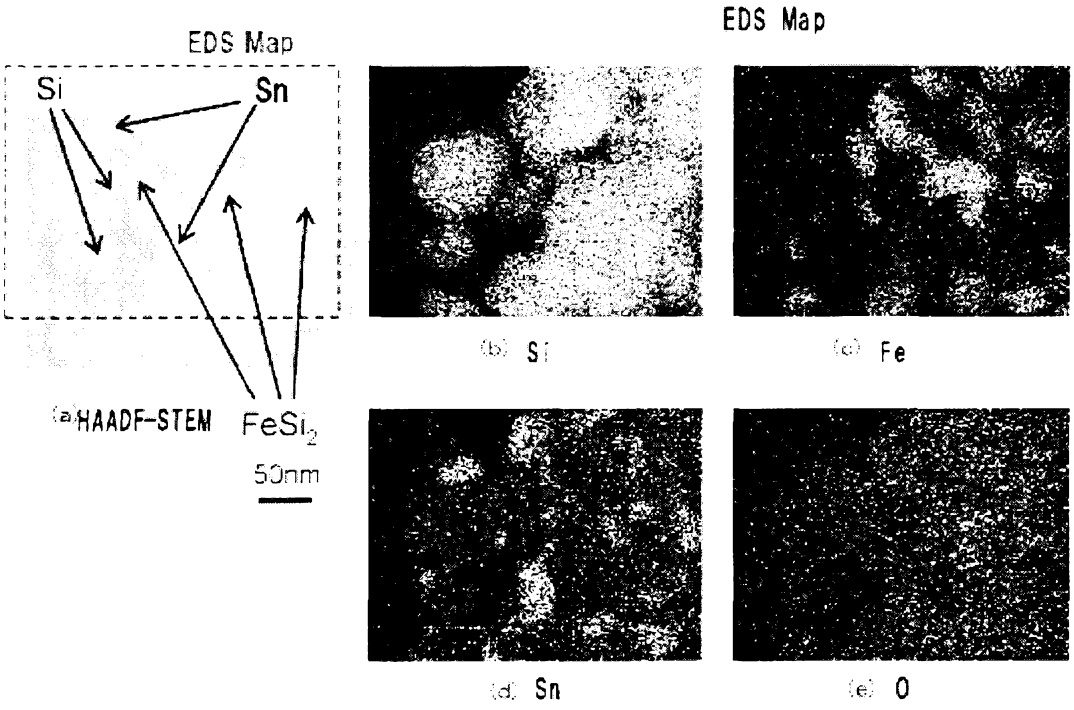

EDS Map
Si
Sn
(a) HAADF-STEM
FeSi2
50nm
EDS Map
(b) Si
(c) Fe
(d) Sn
(e) O

圖 94

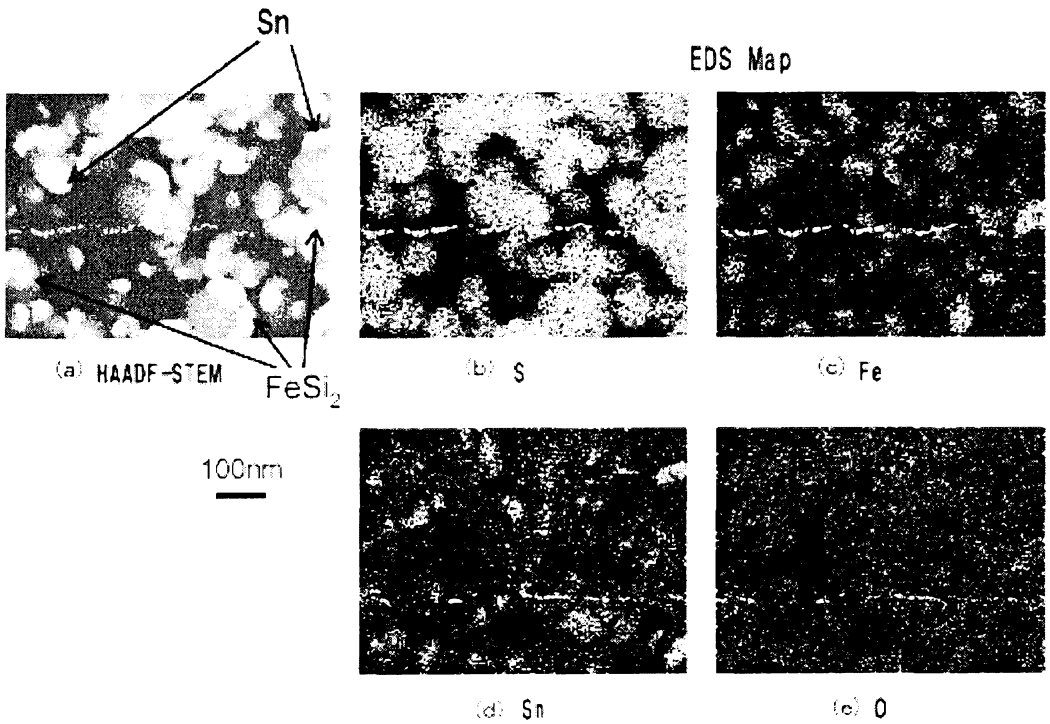

Sn
(a) HAADF-STEM
FeSi2
100nm
EDS Map
(b) S
(c) Fe
(d) Sn
(e) O

圖 95

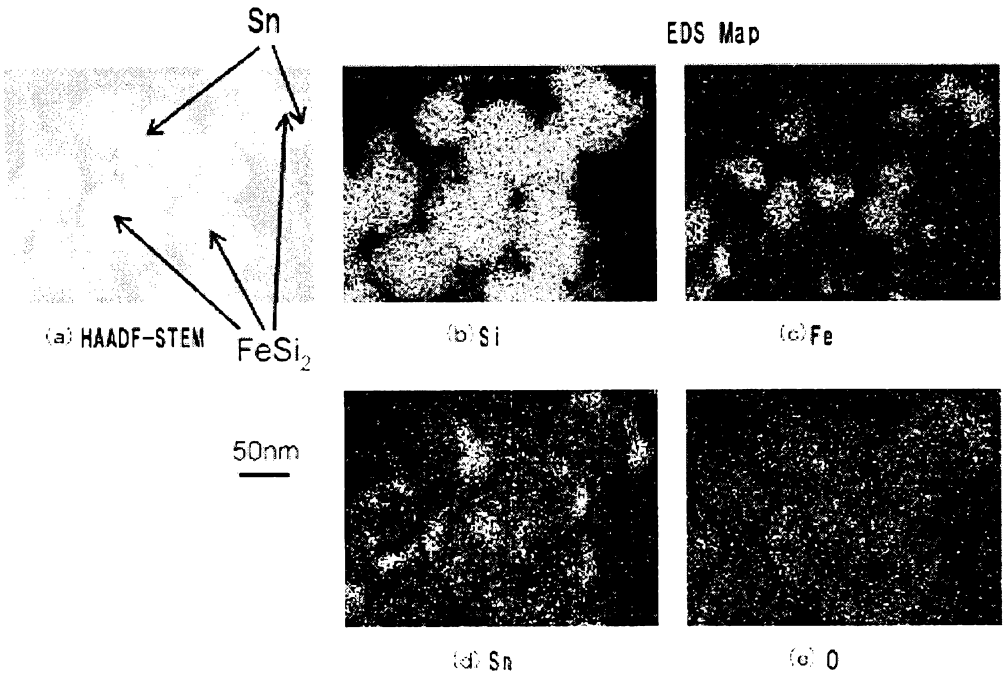

Sn
EDS Map
(a) HAADF-STEM
FeSi2
(b) Si
(c) Fe
50nm
(d) Sn
(e) O

圖 96

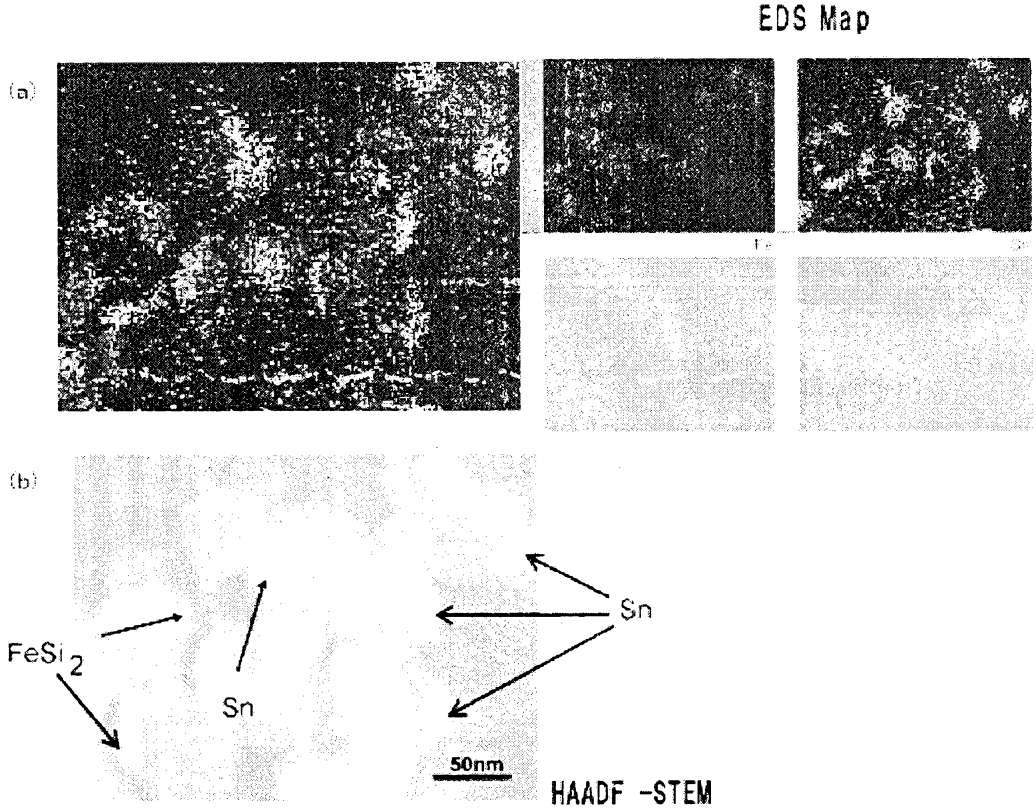

EDS Map
(a)
(b)
FeSi2
Sn
Sn
50nm
HAADF -STEM

圖 97

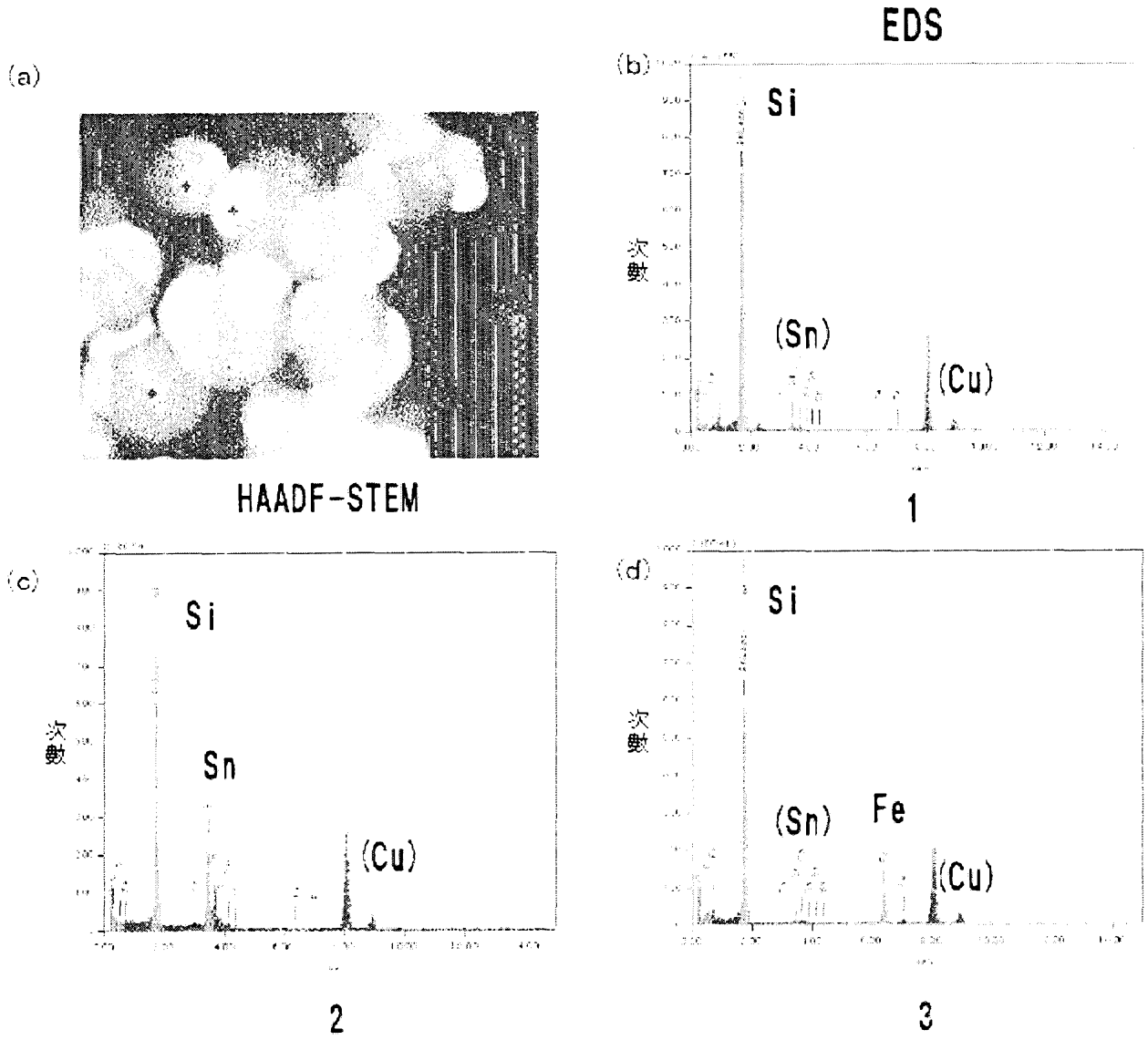


圖 98

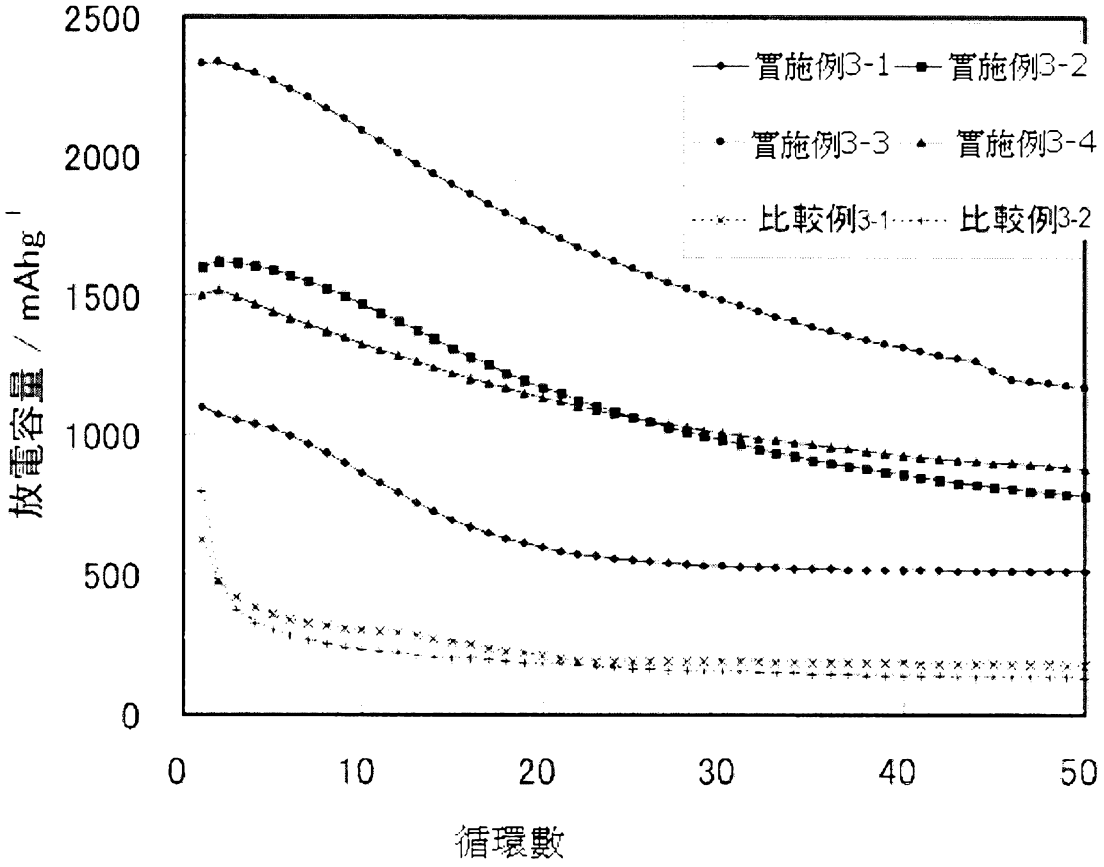

2500
2000
1500
1000
500
0
0
10
20
30
40
50
放電容量 / mAhg⁻¹
循環數
實施例3-1
實施例3-2
實施例3-3
實施例3-4
比較例3-1
比較例3-2

圖 99

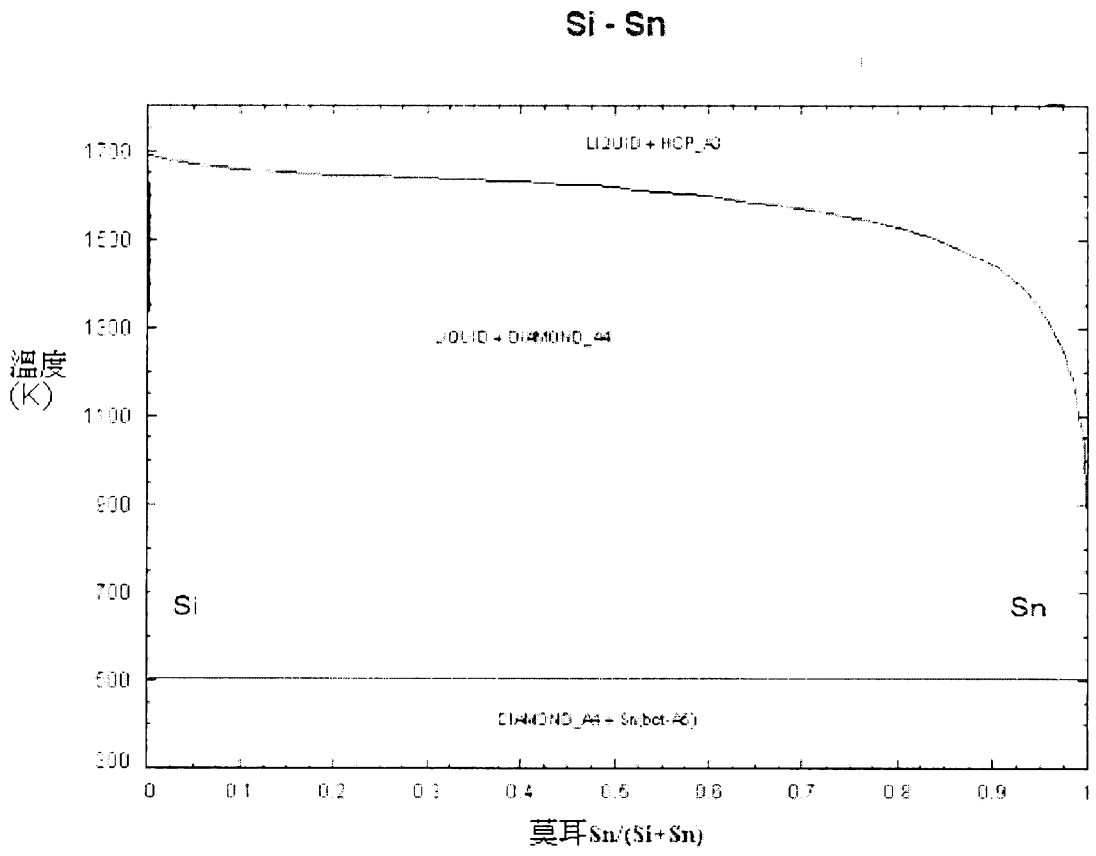

Si - Sn
溫度 (K)
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
Si
Sn
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
莫耳Sn/(Si+Sn)

圖 100

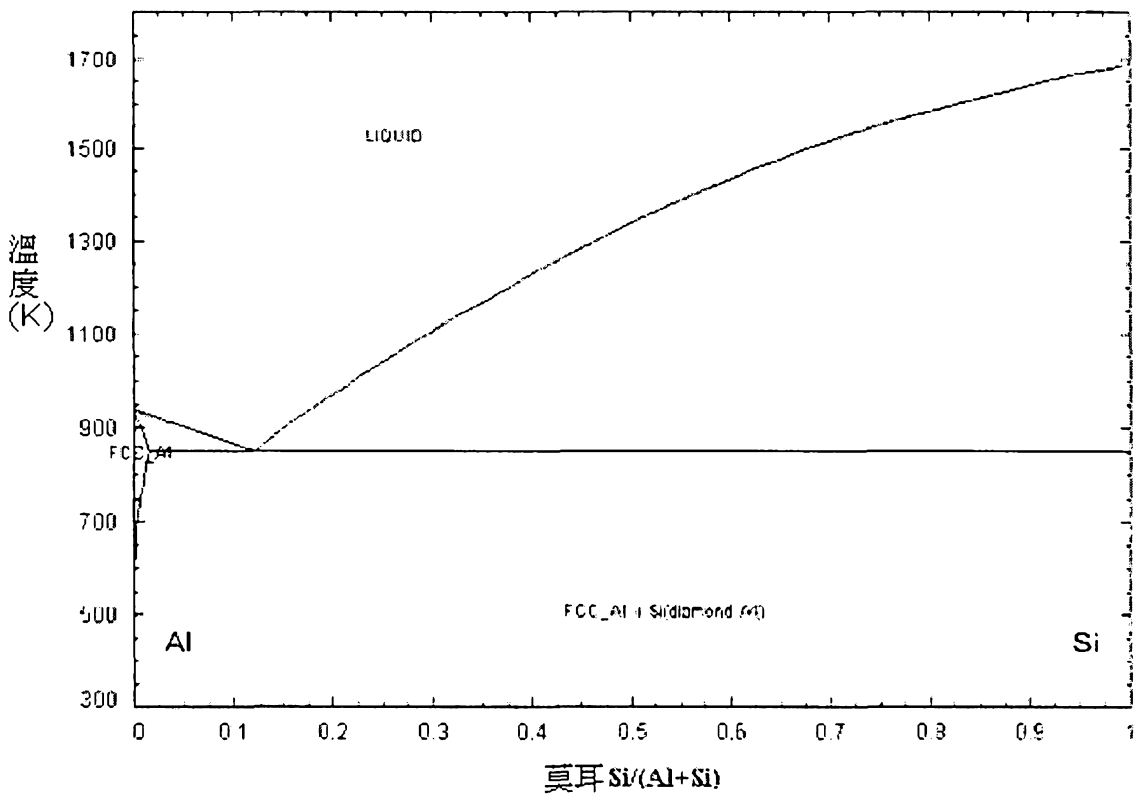

Al - Si
1700
1500
1300
1100
900
700
500
300
溫度(K)
LIQUID
FCC_A1
FCC_Al + Si(diamond A4)
Al
Si
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
莫耳 Si/(Al+Si)

圖 101

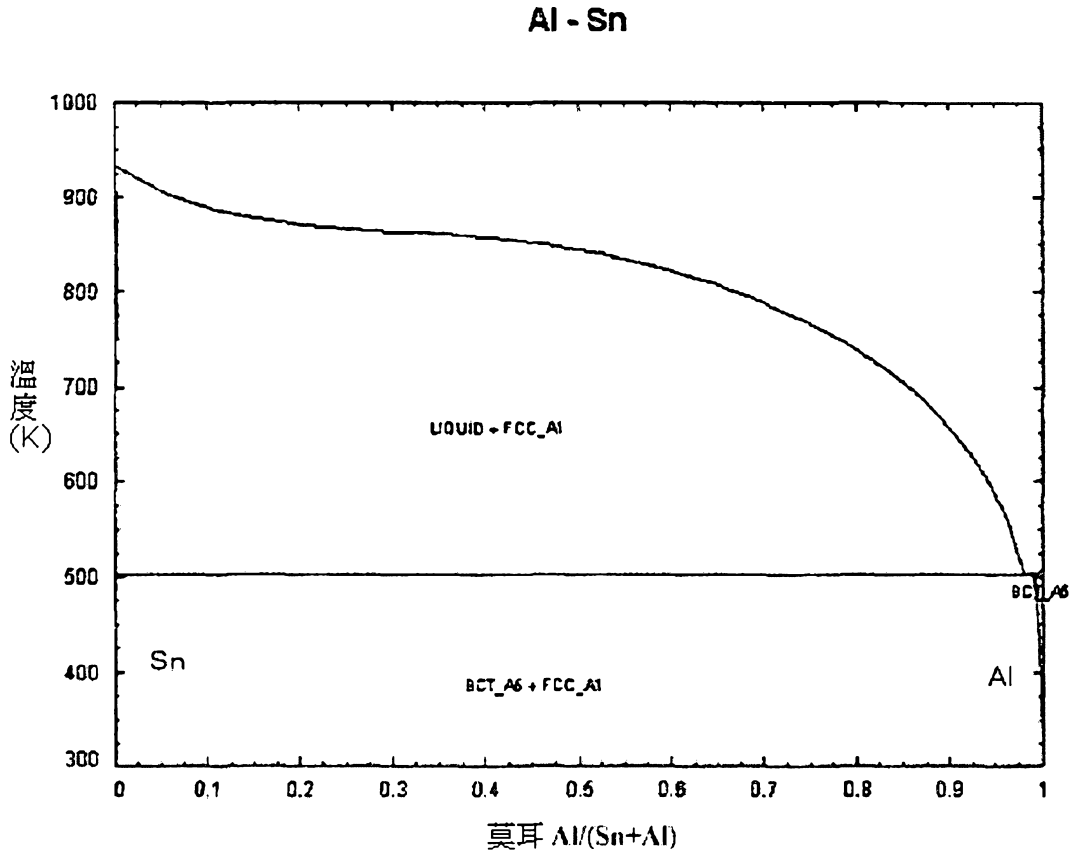

Al - Sn
1000
900
800
700
600
500
400
300
溫度(K)
LIQUID + FCC_Al
BCT_A6
Sn
BCT_A6 + FCC_A1
Al
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
莫耳 Al/(Sn+Al)

圖 102

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖14。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

171　鋰離子二次電池

173　正極

175　負極

177　隔離材

179　電池罐

181　正極導線

183　正極端子

185　負極導線

187　非水系電解液

189　封口體

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。