



I646051

【發明摘要】

【中文發明名稱】氮摻雜碳矽複合材料及其製造方法

【英文發明名稱】N-doped Si/C COMPOSITE AND

MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本發明提供一種氮摻雜碳矽複合材料，包括：多個碳矽粒子。多個碳矽粒子的每一個碳矽粒子包括一個或多個矽粒子與包覆一個或多個矽粒子的碳包覆層，其中多個第一氮原子經由氮-矽鍵分佈於每一個碳矽粒子的一個或多個矽粒子中，多個第二氮原子經由氮-碳鍵分佈於每一個碳矽粒子的碳包覆層中。

【英文】

A N-doped Si/C composite and manufacture method thereof are provided. The N-doped Si/C composite includes a plurality of carbon-silicon particles. Each of the plurality of carbon-silicon particles includes one or more silicon particles and a carbon layer covering the one or more silicon particles, wherein a plurality of first nitrogen atoms are distributed in the one or more silicon particles of each carbon-silicon particle via a nitrogen-silicon bond, and a plurality of nitrogen atoms are distributed in the carbon coating layer of each carbon-silicon particle via a nitrogen-carbon bond.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

100：氮摻雜碳矽複合材料

120a：第一氮原子

120b：第二氮原子

110：碳矽粒子

112：矽粒子

114：碳包覆層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】氮摻雜碳矽複合材料及其製造方法

【英文發明名稱】N-doped Si/C COMPOSITE AND

MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種氮摻雜碳矽複合材料及其製造方法，且特別是有關於一種應用於鋰電池的負極材料的氮摻雜碳矽複合材料及其製造方法。

【先前技術】

【0002】目前，鋰離子電池的負極材料以介穩相球狀碳石墨（MCMB graphite，300-340 mAh/g）及石墨烯等碳材為主，這些碳材具有良好的電化學穩定性及循環壽命。隨著現代可攜式電子裝置及電動車的發展，可充電的鋰離子電池需要更好的高功率輸出能力。

【0003】然而，鋰離子於石墨烯中的遷入及遷出乃屬質傳控制程序，有序且緻密的石墨層結構限制了材料的充放電能力。另外，高速充放電所造成的 IR 壓降也迫使低反應電位平台（0.1V~0.2V）的石墨材料在全電池充放電條件下無法得到較深的充電深度，而影響整體的儲能特性。

【0004】又，近年來亦發展應用於電動車的硬碳（hard carbon），

但該材料具有非晶形結構而使鋰離子有較高的質傳速率，而提供快充的需求。然而該材料的結構缺陷導致克容量較低($\sim 280\text{mAh/g}$)以及不可逆電容量($\sim 20\%$)較高等問題。

【0005】 基於上述，如何發展出一種兼具碳系材料的微結構設計以及結構完整性，以滿足負極材料的快充特性、充放電效率、克電容量、不可逆電容、導電性以及循環穩定性成為目前所需研究的重要課題。

【發明內容】

【0006】 本發明提供一種氮摻雜碳矽複合材料及其製造方法，其中氮摻雜碳矽複合材料具有充放電效率佳、高循環穩定性及高導電性，而適用於作為鋰電池的負極材料。特別的是，本發明除了對碳進行氮摻雜之外，更對矽進行氮摻雜，結果發現氮原子可鍵結於矽原子或碳原子上，從而增加複合材料氮摻雜碳矽複合材料具有充放電效率、循環穩定性及導電性。

【0007】 本發明提供一種氮摻雜碳矽複合材料，包括：多個碳矽粒子。多個碳矽粒子的每一個碳矽粒子包括一個或多個矽粒子與包覆一個或多個矽粒子的碳包覆層，其中多個第一氮原子經由氮-矽鍵分佈於每一個碳矽粒子的一個或多個矽粒子中，多個第二氮原子經由氮-碳鍵分佈於每一個碳矽粒子的碳包覆層中。

【0008】 在本發明的一實施例中，上述的氮-碳鍵為吡啶氮 (Pyridinic N)、吡咯氮 (Pyrrolic N) 或石墨氮 (Graphitic-N)。

【0009】 在本發明的一實施例中，上述的氮摻雜碳矽複合材料的氮含量為 0.05 重量%~10 重量%。

【0010】 本發明還提供一種氮摻雜碳矽複合材料的製造方法，包括：將含氮前驅物、碳源以及矽源混合，以提供混合物；以及將混合物於惰性氣氛下進行燒結，以獲得氮摻雜碳矽複合材料。氮摻雜碳矽複合材料包括多個碳矽粒子。多個碳矽粒子的每一個碳矽粒子包括一個或多個矽粒子與包覆一個或多個矽粒子的碳包覆層，多個第一氮原子經由氮-矽鍵分佈於每一個碳矽粒子的一個或多個矽粒子中，多個第二氮原子經由氮-碳鍵分佈於每一個碳矽粒子的碳包覆層中。

【0011】 在本發明的一實施例中，上述的含氮前驅物選自由六亞甲基四胺（Hexamethylenetetramine， $C_6H_{12}N_4$ ）、苯甲酸銨（Ammonium benzoate， $C_6H_5COONH_4$ ）、檸檬酸銨（Ammonium citrate， $HOC(CO_2NH_4)(CH_2CO_2NH_4)_2$ ）、甲酸銨（Ammonium formate， NH_4HCO_2 ）、萘腈（Naphthonitrile， $C_{11}H_7N$ ）、三聚氰胺（Melamine， $C_3H_6N_6$ ）、二氰基萘（Naphthalenedicarbonitrile， $C_{10}H_6(CN)_2$ ）、1,8-萘醯亞胺（1,8-Naphthalimide， $C_{12}H_7NO_2$ ）、草酸銨（Ammonium oxalate， $(NH_4)_2C_2O_4$ ）、碳酸銨（Ammonium carbonate， $(NH_4)_2CO_3$ ）以及硝酸銨（Ammonium nitrate， NH_4NO_3 ）所組成的群組中的至少一種。

【0012】 在本發明的一實施例中，上述的含氮前驅物選自由六亞甲基四胺（Hexamethylenetetramine， $C_6H_{12}N_4$ ）及三聚氰胺

(Melamine, $C_3H_6N_6$) 所組成的群組中的至少一種。

【0013】 在本發明的一實施例中，上述的矽源自由矽粉、太陽能回收矽廢料、晶圓減薄砂漿、氧化矽、廢棄植物的矽源、碳化矽以及碳包覆矽所組成的群組中的至少一種。

【0014】 在本發明的一實施例中，上述的碳源所含有的碳與矽源所含有的矽的重量比值為 0.01~1。

【0015】 在本發明的一實施例中，上述的含氮前驅物與碳源所含有的碳的重量比值為 1~30。

【0016】 在本發明的一實施例中，上述的含氮前驅物與碳源所含有的碳的重量比值為 5~30。

【0017】 基於上述，本發明提供一種氮摻雜碳矽複合材料，其同時對矽原子及碳原子進行氮摻雜，並且氮原子可鍵結於矽原子或碳原子上，藉此提供一種具有充放電效率佳、高循環穩定性及高導電性的氮摻雜碳矽複合材料。本發明還提供一種氮摻雜碳矽複合材料的製造方法，其藉由固相混合的方式混合含氮前驅物、碳源以及矽源，並且進行燒結，而獲得上述氮摻雜碳矽複合材料。

【0018】 為讓本發明的上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖 1 是依照本發明一實施例的一種氮摻雜碳矽複合材料的示

意圖。

圖 2 是實驗例 1 的穿透型電子顯微鏡 (TEM) 圖像。

圖 3 是實驗例 1、實驗例 2 以及比較例 1 的 X 射線光電子光譜 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)。

圖 4A 是比較例 1 的矽鍵結圖譜。

圖 4B 是實驗例 1 的矽鍵結圖譜。

圖 4C 是實驗例 2 的矽鍵結圖譜。

圖 5A 是實驗例 1 的氮鍵結圖譜。

圖 5B 是實驗例 2 的氮鍵結圖譜。

圖 6 是實驗例 1、實驗例 2 以及比較例 2 的鋰離子電池循環壽命測試圖。

圖 7 是實驗例 1、實驗例 2 以及比較例 2 的材料應用於鋰離子電池的每十圈充放電示意圖。

圖 8 是實驗例 1、實驗例 2 以及比較例 2 的材料應用於鋰離子電池的交流阻抗分析。

圖 9 是實驗例 1、實驗例 2 以及比較例 2 的材料應用於鋰離子電池的循環伏安圖。

圖 10 是實驗例 1、實驗例 2 以及比較例 2 在四點探針測量下的電阻值及導電率比較圖。

【實施方式】

【0020】 圖 1 是依照本發明一實施例的一種氮摻雜碳矽複合材料

100 的示意圖。

【0021】 在本實施例中，氮摻雜碳矽複合材料 100 包括多個碳矽粒子 110。多個碳矽粒子 110 的每一個碳矽粒子 110 包括一個或多個矽粒子 112 與碳包覆層 114，其中碳包覆層 114 包覆一個或多個矽粒子 112。氮原子隨易分佈於每一個碳矽粒子 110 的一個或多個矽粒子 112 與碳包覆層 114 中。具體而言，多個第一氮原子 120a 經由氮-矽鍵隨意地分佈於每一個碳矽粒子 110 的一個或多個矽粒子 112 中。多個第二氮原子 120b 經由氮-碳鍵隨意地分佈於每一個碳矽粒子 110 的碳包覆層 114 中。

【0022】 碳包覆層 114 包覆矽粒子 112 的方法沒有特別的限定，例如是碳包覆層 114 可以部分或全面包覆一個或多個矽粒子 112。碳包覆層 114 可以用來限制矽粒子 112 的體積過度膨脹並且降低矽粒子 112 的粉碎率，並且藉由摻雜氮提升矽的導電性。

【0023】 氮摻雜碳矽複合材料 100 的顆粒大小沒有特別的限制，只要顆粒大小均一，以使在後續製作鋰離子電池的負極材料時，容易塗布即可。就獲得較佳的塗布效果而言，氮摻雜碳矽複合材料 100 的顆粒大小可界於 0.5 微米至 40 微米之間，顆粒太小過小時容易造成顆粒堆疊密度不足，顆粒過大時容易造成塗佈效果降低，塗布面不均勻。

【0024】 氮摻雜碳矽複合材料 100 的形狀沒有特別的限制，可為圓形或不規則形等形狀。

【0025】 值得注意的是，氮摻雜碳矽複合材料 100 具有上述氮-矽

鍵（101.0eV~101.8eV）及上述氮-碳鍵。氮-碳鍵可為吡啶氮（Pyridinic N，398.1eV~399.3eV）、吡咯氮（Pyrrolic N，399.8eV~401.2eV）或石墨氮（Graphitic-N，401.1eV~402.7eV）。另外，在碳矽粒子 120 中也可存在碳-矽鍵。

【0026】 氮摻雜碳矽複合材料 100 的氮含量可為 0.05 重量%~10 重量%，較佳為 3 重量%~5 重量%。當氮含量小於 0.05 重量%時，無法有效增加氮摻雜碳矽複合材料 100 的充放電效率、循環穩定性及導電性。當氮含量大於 10 重量%時，不容易製備且成本過高，不利於應用於產業上。

【0027】 基於本實施例的氮摻雜碳矽複合材料，可提供一種具有充放電效率佳、高循環穩定性及高導電性的用於鋰離子電池的負極材料。

【0028】 製造上述氮摻雜碳矽複合材料 100 的製造方法，包括：(a) 混合步驟：將含氮前驅物、碳源以及矽源混合，以提供混合物；以及 (b) 燒結步驟：將混合物於惰性氣氛下進行燒結，以獲得氮摻雜碳矽複合材料。

【0029】 關於上述 (a) 混合步驟，形成混合物的方式可為固相混合、液相混合或固液混合。另外，混合的溫度、壓力沒有特別的限制，可以視需求適當地調整。就操作便利性而言，可以在常壓常溫下進行，不需要額外的製程就可以達到摻雜氮的效果。

【0030】 含氮前驅物可為固相含氮前驅物。含氮前驅物可為有機含氮前驅物或無機含氮前驅物。有機含氮前驅物，具體而言，可

列舉：六亞甲基四胺（Hexamethylenetetramine， $C_6H_{12}N_4$ ）、苯甲酸銨（Ammonium benzoate， $C_6H_5COONH_4$ ）、檸檬酸銨（Ammonium citrate， $HOC(CO_2NH_4)(CH_2CO_2NH_4)_2$ ）、甲酸銨（Ammonium formate， NH_4HCO_2 ）、萘腈（Naphthonitrile， $C_{11}H_7N$ ）、三聚氰胺（Melamine， $C_3H_6N_6$ ）、二氰基萘（Naphthalenedicarbonitrile， $C_{10}H_6(CN)_2$ ）、1,8-萘醯亞胺（1,8-Naphthalimide， $C_{12}H_7NO_2$ ）以及草酸銨（Ammonium oxalate， $(NH_4)_2C_2O_4$ ）。無機含氮前驅物，具體而言，可列舉：碳酸銨（Ammonium carbonate， $(NH_4)_2CO_3$ ）以及硝酸銨（Ammonium nitrate， NH_4NO_3 ）。上述含氮前驅物可單獨使用 1 種，或者亦可將 2 種以上組合使用。

【0031】 就氮摻雜的效率而言，含氮前驅物較佳為選自由六亞甲基四胺（Hexamethylenetetramine， $C_6H_{12}N_4$ ）及三聚氰胺（Melamine， $C_3H_6N_6$ ）所組成的群組中的至少一種。在此，氮摻雜的效率為氮摻雜碳矽複合材料所含有的氮含量相對於製備時所使用的含氮前驅物的單位重量的百分比。氮摻雜的效率不一定與單一分子的含氮前驅物所含有的氮原子數量呈正比，而是與後述燒結步驟中的分子裂解的容易度有關。一般而言，若分子裂解後可產生氮氣較多，則氮摻雜的效率較佳。

【0032】 碳源沒有特別的限制，只要是可藉由熱處理而殘留碳的化合物即可，具體而言，可列舉：葡萄糖、蔗糖、酚樹脂、苯乙烯樹脂、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚縮丁醛等高分子化合物；乙烯重質油瀝青（Ethylene heavy-end pitch）、煤瀝青、

石油瀝青、煤焦油瀝青 (coal-tar pitch)、柏油分解瀝青等瀝青類；澱粉 (starch) 以及纖維素 (cellulose) 等多糖類等。這些碳源可單獨使用 1 種，或者亦可將 2 種以上組合使用。

【0033】 矽源沒有特別的限制，只要是可提供矽即可，具體而言，可列舉：自由矽粉（例如是奈米級矽粉、微米級矽粉）、太陽能回收矽廢料、晶圓減薄砂漿、氧化矽、廢棄植物的矽源、碳化矽以及碳包覆矽等。這些矽源可單獨使用 1 種，或者亦可將 2 種以上組合使用。

【0034】 含氮前驅物與碳源所含有的碳的重量比值為 1~30，較佳為 5~30。若含氮前驅物與矽的重量比值小於 1，則無法於碳矽粒子摻雜氮，而氮摻雜效果不佳，當若含氮前驅物與矽的重量比值超過 30，成本過高而不利於商業化。

【0035】 碳源所含有的碳與矽源所含有的矽的重量比值為 0.01~1，較佳為 0.10~0.20，更佳為 0.12~0.17。若碳與矽的重量比值小於 0.01，則碳包覆層無法有效達到限制矽的體積過度膨脹並且降低矽粒子的粉碎率的作用，並且藉由摻雜氮提升矽的導電性。若碳與矽的重量比值大於 1，則導致碳包覆層過厚，讓鋰離子不易進行傳遞。

【0036】 就混合的均勻度而言，上述混合物較佳為更包括溶劑。溶劑沒有特別的限制，只要可使含氮前驅物、碳源以及矽源均勻分散，且不與含氮前驅物、碳源或矽源反應即可。具體而言，溶劑可列舉：丙酮等酮類溶劑、乙醚等醚類溶劑、甲醇、乙醇、丙

醇等醇類溶劑、乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯等酯類溶劑、苯、甲苯等苯類溶劑、N-甲基吡咯啉酮 (N-Methy Pyrrolidone, NMP)、汽油、煤油、正己烷以及四氯化碳。這些溶劑可單獨使用 1 種，或者亦可將 2 種以上組合使用。

【0037】 在使用溶劑的情況下，可將氮前驅物、碳源以及矽源一同混入溶劑中；或者分別將含氮前驅物、碳源以及矽源分別混入溶劑中，接著將分別混合有上述含氮前驅物、碳源的矽源的溶劑合併在一起。混合的方法例如是使用攪拌機或超音波震盪的方式，以使混合物的均勻度增加。接著，再以加熱蒸乾或是烘箱乾燥的方式去除溶劑。

【0038】 關於上述 (b) 燒結步驟，燒結的方法例如是將混合物置於坩鍋中，接著以高溫爐進形燒結。

【0039】 惰性氣氛為防止碳源氧化形成一氧化碳或二氧化碳。惰性氣氛可為氮氣、氫氣/氮氣或氫氣/氮氣。

【0040】 燒結時間為 0.5 小時至 10 小時。燒結溫度只要可以使碳源完全碳化即可，燒結溫度可為 300°C 以上，較佳為 300°C 至 1000°C。當燒結溫度低於 300°C 時，碳源無法完全碳化，當燒結溫度大於 1000°C 時，成本過高而不利於商業化。

【0041】 在燒結過程中，氮原子可與矽粒子上的懸鍵 (dangling bond) 鍵結，而達到摻雜氮的效果，同時氮也可以與披覆於矽粒子的碳包覆層進行鍵結。透過這樣的方法，氮可以同時與碳與矽

鍵結，而使氮摻雜碳矽複合材料有較高的導電性。

【0042】 採上述製造方法可簡單且有效地使矽變成氮摻雜矽，進而提升其導電性，同時碳與碳之間的結構更加完整。另一方面，有機含氮前驅物及無機含氮前驅物有成本低且易取得的特點，可有效地降低成本。相較於以往矽粒子大多以球磨的方式來製備較小尺寸的矽顆粒，本實施例透過碳披覆的方式來提升矽粒子的導電性，並且抑制矽粒子體積膨脹。

【0043】 首先，將作為黏著劑的羧甲基纖維素（Carboxymethyl Cellulose，CMC）與作為溶劑的水進行混和攪拌並溶解，待完全溶解後添加導電碳材(KS6、Super P)進行分散攪拌 30 分鐘。接著，添加氮摻雜碳矽複合材料進行分散攪拌 1 小時。之後，添加苯乙烯-丁二烯橡膠（styrene-butadiene rubber，SBR）攪拌 30 分鐘，形成負極材料的漿料。將漿料透過塗布機的方式塗布在銅箔上，並置入烘箱中進行烘乾，形成鋰電池用的負極材料。最後，可將負極材料組裝成鈕扣型電池進行半電池的電化學測試。

【0044】 本發明將就以下實驗例來作進一步說明，但應瞭解的是，該等實驗例僅為例示說明，而不應被解釋為本發明實施的限制。

實驗例 1

【0045】 取 1.4118 克的瀝青與 0.7059 克的六亞甲基四胺（HMT）倒入 142 克的丙酮中，均勻攪拌 30 分鐘，以製作第 1 液。取 4 克的回收矽粉（型號 M1，來源為光宇材料股份有限公司）倒入 100

克的丙酮中，並且進行超音波震盪，以製作第 2 液。將第 1 液與第 2 液混合，再進行超音波震盪溶液，接著過濾溶劑再以烘箱進行乾燥，以形成混合物。接著，將混合物置於高溫爐，在 1000°C 下燒結 2 個小時，即可獲得實驗例 1 的氮摻雜碳矽複合材料。在表 1 中，「含氮前驅物/碳」為含氮前驅物與碳源所含有的碳的重量比值。(瀝青中所含有的碳約為 50 重量%)。

實驗例 2~5

【0046】 實驗例 2~5 是以與實驗例 1 相同的含氮前驅物、碳源、矽源、溶劑以及步驟來分別製造氮摻雜碳矽複合材料，並且其不同處在於：改變瀝青與六亞甲基四胺 (HMT) 的含量 (如表 1 所示)。

實驗例 6~9

【0047】 實驗例 6~9 是以與實驗例 1 相同的碳源、矽源、溶劑以及步驟來分別製造氮摻雜碳矽複合材料，並且其不同處在於：將六亞甲基四胺 (HMT) 取代為其他含氮前驅物 (如表 1 所示)。

比較例 1

【0048】 比較例 1 為回收矽粉，內含有多種雜質，其中矽粉表面部分氧化，而使 XPS 產生氧的訊號。

比較例 2

【0049】 取 1.4118 克的瀝青倒入 141.18 克的丙酮中，均勻攪拌 30 分鐘，以製作第 1 液。取 4 克的回收矽粉倒入 100 克的丙酮中，並且進行超音波震盪，以製作第 2 液。將第 1 液與第 2 液混合，

再進行超音波震盪，接著進行過濾溶劑再以烘箱進行乾燥，以形成混合物。接著，將混合物置於高溫爐，在 1000°C 下燒結 2 個小時，即可獲得比較例 2 的碳矽複合材料。

<評價方式>

a. 穿透型電子顯微鏡 (TEM)

【0050】 使用日本電子公司製造的 (JEOL) 公司製造的穿透型電子顯微鏡 (型號 JEM2000FX II) 拍攝穿透型電子顯微鏡圖像。

b. X 射線光電子光譜 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

【0051】 使用賽默飛世爾科技 (Thermo Fisher SCIENTIFIC) 製造的 X 射線光電子光譜儀 (型號 K-Alpha) 測量其 X 射線光電子光譜儀。

c. 充放電測試

【0052】 使用佳優科技股份有限公司製造的儀器 (型號 BAT-750B)，以獲得鋰離子電池的循環壽命圖以及每十圈充放電示意圖。

d. 交流阻抗 (AC impedance) 分析

【0053】 使用電化學儀器 (CH Instruments) 製造的交流阻抗分析儀 (型號 CHI 6273E)，掃描頻率從 1MHz 到 10 MHz，電流為 0.1A，觀察高頻區的半圓型狀。

e. 循環伏安圖

【0054】 使用電化學儀器 (CH Instruments) 製造的交流阻抗分析儀 (型號 CHI 6273E)，掃描區間從 1.5V 到 0.05V，掃描速率為 0.0001V/s 的條件下進行測試。

f. 四點探針法

【0055】 為了量測極版表面的電阻值與導電率，使用凱思隆科技股份有限公司製造的四點探針儀器（型號:LRS4-T），量測時探針間距 1.6 mm 的四根探針進行量測。

107-8-30

表 1

	氮源/使用量(克)	瀝青 (克)	回收 矽粉 (克)	碳 / (碳 矽)(重量 比 值)	含 氮 前 驅 物 / 瀝 青 (重 量 比 值)	含 氮 前 驅 物 / 碳 (重 量 比 值)	XPS 所測得的各元素含量的 重量百分比(%)			
							C	O	N	Si
實驗例 1	HMT/0.7059	1.4118	4	0.15	1:2	1:1	51.6	28.1	1.20	19.1
實驗例 2	HMT/0.7059	1.4118	4	0.15	5:2	5:1	54.7	23.5	3.70	18.1
實驗例 3	HMT/0.7059	1.4118	4	0.15	10:2	10:1	54.9	24.3	3.20	17.6
實驗例 4	HMT/0.7059	1.4118	4	0.15	20:2	20:1	62.4	19.7	3.98	14.0
實驗例 5	HMT/0.7059	1.4118	4	0.15	30:2	30:1	67.9	16.4	4.03	11.7
比較例 1	回收矽粉	--	4	--	--	--	14.6	45.9	0.7	38.8
比較例 2	--	1.4118	4	0.15	--	--				
實驗例 6	(NH ₄) ₂ CO ₃ / 0.7059	1.4118	4	0.15	5:2	5:1	44.1	32.5	0.84	22.7
實驗例 7	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O/0.7059	1.4118	4	0.15	5:2	5:1	46.9	31.5	0.55	21.1
實驗例 8	NH ₄ HCO ₂ /0.7059	1.4118	4	0.15	5:2	5:1	44.5	32.6	1.01	21.9
實驗例 9	C ₃ H ₆ N ₆ /0.7059	1.4118	4	0.15	5:2	5:1	55.3	24.1	4.02	16.6

<評價結果>

【0056】 圖 2 是實驗例 1 的穿透型電子顯微鏡 (TEM) 圖像。依據圖 2，氮摻雜碳矽複合材料含有多個碳矽粒子，其中碳包覆層部分或全面地包覆一個或多個矽粒子。從圖 2 可以看到矽粒子的 Si(111)面，以及包覆矽粒子的碳包覆層。另外，在圖 2 中，0.31 nm 指的是兩條黃線之間間距。

【0057】 由表 1 的實驗例 1~5 可知，含氮前驅物與碳源所含有的碳的重量比值為 1~30，氮摻雜碳矽複合材料的氮含量的重量百分比為 1.20%以上。由表 1 的實驗例 2~5 可知，含氮前驅物與碳源所含有的碳的重量比值為 5~30 時，可進一步增加氮摻雜碳矽複合材料的氮含量的重量百分比至 3.70%以上。值得注意的是，就氮摻雜效率與成本的考量，實驗例 2 為實驗例 1~5 中的較佳實驗例。另外，實驗例 2 可獲得結構完整性高、高熱導效率（高導電性）的氮摻雜碳矽複合材料。

【0058】 另外，由表 1 的實驗例 2 及實驗例 6~9 可知，當含氮前驅物為六亞甲基四胺或三聚氰胺時，具有較佳的氮摻雜效果。

【0059】 依據圖 3，實驗例 1 及實驗例 2 相對於比較例 1 多了氮的訊號，顯示實驗例 1、2 在進行加入含氮前驅物後，可以增加複合材料的氮含量。

【0060】 依據圖 4A~圖 4C，相對於比較例 1 不存在氮-矽鍵，實驗例 1、2 的矽-矽鍵下降並氮-矽鍵上升。因此，可以發現鍵結方式由矽-矽鍵轉變成氮-矽鍵。

【0061】 依據圖 5A 及圖 5B，實驗例 1 及實驗例 2 存在吡啶氮（Pyridinic N，398.1eV~399.3eV）、吡咯氮（Pyrrolic N，399.8eV~401.2eV）以及石墨氮（Graphitic-N，401.1eV~402.7eV）等氮-碳鍵。

【0062】 依據圖 6，碳矽粒子經氮摻雜的實驗例 1 及實驗例 2 的鋰離子電池在經多次電池循環後，其電容量較碳矽粒子沒有經氮摻雜的比較例 2 的電容量高。由此可見，藉由使用氮摻雜碳矽複合材料確實可以增加鋰離子電池的循環壽命。

【0063】 依據圖 7，相對於比較例 2 的鋰電池充放電曲線の間距較寬，實驗例 1 及實驗例 2 的鋰電池充放電曲線の間距較為緊密，並且充放電曲線也不會因充放電圈數增加而改變，也不會導致充電所需的電位增加。由此可見，藉由使用氮摻雜碳矽複合材料不僅可以大幅改善鋰離子電池的極化現象，亦可以提升鋰離子電池的循環穩定性。

【0064】 依據圖 8，相對於比較例 2 的阻抗值為 188Ohm，實驗例 1 及實驗例 2 的阻抗值下降至 150Ohm 以下。由此可見，藉由使用氮摻雜碳矽複合材料可以下降鋰離子電池的阻抗，使電池更容易充放電（鋰離子容易遷入或遷出），因此充放電效率佳。

【0065】 依據圖 9，相對於比較例 2 的循環伏安圖，實驗例 1 及實驗例 2 的循環伏安法的氧化峰及還原峰更為明顯（氧化與還原反應電流更大）。由此可見，藉由使用氮摻雜碳矽複合材料作為鋰離子電池的負極材料時，有利於鋰離子的遷入與遷出，使電池更容

易充放電，因此充放電效率佳。

【0066】 依據圖 10，相對於比較例 2 的電阻值為 188Ohm，實驗例 1 及實驗例 2 的電阻值分別為 150Ohm 與 135Ohm。由此可見，使用氮摻雜碳矽複合材料作為鋰離子電池的負極材料時，有利於降低電阻。另外，相對於比較例 2 的導電度為 12850 S/cm，實驗例 1 及實驗例 2 的導電度分別為 19922 S/cm 與 19100 S/cm。由此可見，使用氮摻雜碳矽複合材料作為鋰離子電池的負極材料時，有利於增加導電度。

【0067】 綜上所述，本發明提供一種氮摻雜碳矽複合材料，其藉由對碳矽粒子中的矽粒子或碳包覆層進行氮摻雜，而提升複合材料的充放電效率、循環穩定性及導電性。本發明還提供一種氮摻雜碳矽複合材料的製造方法，其藉由混合含氮前驅物、碳源以及矽源，並且進行燒結，而獲得上述氮摻雜碳矽複合材料。

【0068】 雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明的精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0069】

100：氮摻雜碳矽複合材料

120a：第一氮原子

120b：第二氮原子

110：碳矽粒子

112：矽粒子

114：碳包覆層

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種氮摻雜碳矽複合材料，包括：多個碳矽粒子，

所述多個碳矽粒子的每一個碳矽粒子包括一個或多個矽粒子與包覆所述一個或多個矽粒子的碳包覆層，其中多個第一氮原子經由氮-矽鍵分佈於所述每一個碳矽粒子的所述一個或多個矽粒子中，且多個第二氮原子經由氮-碳鍵分佈於所述每一個碳矽粒子的所述碳包覆層中，其中所述氮摻雜碳矽複合材料的氮含量為 3 重量%~5 重量%。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的氮摻雜碳矽複合材料，其中所述氮-碳鍵為吡啶氮、吡咯氮或石墨氮。

【第3項】一種氮摻雜碳矽複合材料的製造方法，包括：

將含氮前驅物、碳源以及矽源混合，以提供混合物；以及將所述混合物於惰性氣氛下進行燒結，以獲得氮摻雜碳矽複合材料，

其中所述氮摻雜碳矽複合材料包括多個碳矽粒子，

所述多個碳矽粒子的每一個碳矽粒子包括一個或多個矽粒子與包覆所述一個或多個矽粒子的碳包覆層，其中多個第一氮原子經由氮-矽鍵分佈於所述每一個碳矽粒子的所述一個或多個矽粒子中，且多個第二氮原子經由氮-碳鍵分佈於所述每一個碳矽粒子的所述碳包覆層中，其中所述氮摻雜碳矽複合材料的氮含量為 3 重量%~5 重量%。

【第4項】 如申請專利範圍第3項所述的氮摻雜碳矽複合材料的製造方法，其中所述含氮前驅物選自由六亞甲基四胺、苯甲酸銨、檸檬酸銨、甲酸銨、茶腈、三聚氰胺、二氰基萘、1,8-萘醯亞胺、草酸銨、碳酸銨以及硝酸銨所組成的群組中的至少一種。

【第5項】 如申請專利範圍第3項所述的氮摻雜碳矽複合材料的製造方法，其中所述含氮前驅物選自由六亞甲基四胺及三聚氰胺所組成的群組中的至少一種。

【第6項】 如申請專利範圍第3項所述的氮摻雜碳矽複合材料的製造方法，其中矽源選自由矽粉、太陽能回收矽廢料、晶圓減薄砂漿、氧化矽、廢棄植物的矽源、碳化矽以及碳包覆矽所組成的群組中的至少一種。

【第7項】 如申請專利範圍第3項所述的氮摻雜碳矽複合材料的製造方法，其中所述碳源所含有的碳與所述矽源所含有的矽的重量比值為0.01~1。

【第8項】 如申請專利範圍第3項所述的氮摻雜碳矽複合材料的製造方法，其中所述含氮前驅物與所述碳源所含有的碳的重量比值為1~30。

【第9項】 如申請專利範圍第3項所述的氮摻雜碳矽複合材料的製造方法，其中所述含氮前驅物與所述碳源所含有的碳的重量比值為5~30。