(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juni 2012 (28.06.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/084570 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/1393* (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/072439

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2011 (12.12.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102010063815.3
21. Dezember 2010 (21.12.2010) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **SGL CARBON SE** [DE/DE]; Rheingaustraße 182, 65203 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KÖCK, Thomas** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). **KLEIN, Stefan** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

(54) Title: CARBON-SILICON MULTI-LAYER SYSTEMS

(54) Bezeichnung : KOHLENSTOFF-SILIZIUM-MEHRSCHICHTSYSTEME

(57) Abstract: The invention relates to carbon-silicon multi-layer systems, comprising a substrate and alternating layers made of carbon and silicon, wherein the individual layers are each made of substantially amorphous carbon or substantially amorphous silicon. The invention further relates to a method for producing a carbon-silicon multi-layer system, wherein the individual layers are applied to the substrate in succession by means of magnetron sputtering. The individual layers can be produced in nearly any thickness and can be optionally doped. The carbon-silicon multi-layer systems according to the invention can be used as an anode material in lithium-ion batteries and have high cycle resistance when used in such a way.

(57) Zusammenfassung: Es werden Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsysteme beschrieben, bestehend aus einen Substrat und alternierenden Schichten aus Kohlenstoff und Silizium, wobei die einzelnen Schichten jeweils aus im wesentlichen amorphem Kohlenstoff oder aus im wesentlichen amorphem Silizium bestehen. Beschrieben wird ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoff-Silizium- Mehrschichtsystems, wobei man die einzelnen Schichten nacheinander auf das Substrat mittels Magnetron-Sputtering aufträgt. Die einzelnen Schichte können in nahezu beliebiger Dicke erzeugt werden und können gegebenenfalls dotiert sein. Die erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsysteme sind als Anodenmaterial in Li-Ionen-Akkus verwendbar und weisen dabei eine hohe Zyklenbeständigkeit auf.

WO 2012/084570 A1

Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsysteme

Die Erfindung betrifft Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsysteme, Verfahren und deren Herstellung sowie die Verwendung derselben.

Silicium besitzt die „richtige“ elektrochemische Aktivität zu Lithium, so dass es schon lange als interessantes Ausgangsmaterial gilt. Doch seine Leistungsfähigkeit war eigentlich zu groß. Silizium absorbiert so viele Ionen, dass die Anode bis auf das Vierfache ihrer Originalgröße anschwillt. Dies hat zur Folge, dass das Material brechen kann. Nach nur wenigen Ladevorgängen sind Siliziumanoden bislang nicht mehr zu gebrauchen („Silicium für mehr Kapazität“, Technology Review, 18.1.2008).

Eine Lösung des Problem wird von K. Evanoff et al. („Silicon-Decorated Carbon Nanotubes as High Capacity Anodes for Lithium Ion Batteries” Conference Proceedings: Annual World Conference on Carbon, (2010)) beschrieben. Hierbei werden vertikal ausgerichtete Carbon-Nanotubes (VACNTs) verwendet, welche an der Innenseite mit Nanobeschichtungen aus Silizium versehen sind. Aber auch diese Systeme weisen Nachteile bei zunehmenden Entladungsraten auf.

J. Y. Howe et al. (“Microstructural Characterization of Silicon/Carbon Nanofiber Composites for Use in Li-ion Batteries” Conference Proceedings: Annual World Conference on Carbon, (2010)) beschreiben die Mikrostruktur von Li-Ionenbatterien-Anoden, die aus Silizium/Carbon-Nanofaser- (CNF) Kompositen in Sub-Nanometer-Bereich hergestellt sind. Hierbei treten jedoch wegen der unterschiedlichen Leitfähigkeit von Silizium und Kohlenstoff Probleme auf.

Weiterhin beschreiben J. Yang et al. (“HIGH ENERGY ANODE MATERIALS AND NOVEL ELECTRODE ARCHITECTURE FOR LITHIUM ION BATTERIES” Conference Proceedings: Annual World Conference on Carbon, (2010)) ein Si-CNT-Mate-

rial, welches als Anodenmaterial geeignet ist. Die Si-CNTs werden durch Bedampfen von CNTs mit Silizium erhalten und dann zum Anodenmaterial weiterberarbeitet.

Schließlich beschreiben T.-H. Park et al. („ADDITION OF SPECIALLY DESIGNED SIO-CNF AND SI-CNF COMPOSITES TO IMPROVE CAPACITY AND RATE PERFORMANCES OF ANODIC GRAPHITE FOR LI-ION BATTERIES" Conference Proceedings: Annual World Conference on Carbon, (2010)) die Herstellung und Verwendung von SiO-CNF- und Si-CNF-Kompositen als Anodenmaterial.

Bisher ist es aber nicht gelungen, geeignete Anodenmaterialien auf der Basis von CNTs oder Carbonnanofasern herzustellen. Es besteht daher weiterhin ein großer Bedarf an geeigneten Anodenmaterialien auf Siliziumbasis.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein geeignetes Anodenmaterial, welches Silizium enthält zur Verfügung zu stellen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik überwindet und die Herstellung von Graphit/Silizium-Anoden ermöglicht.

Die Aufgabe wird durch die Merkmale des Hauptanspruch gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen gekennzeichnet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, bestehend aus einen Substrat und alternierenden Schichten aus Kohlenstoff und Silizium, wobei die einzelnen Schichten jeweils aus im wesentlichen amorphem Kohlenstoff oder aus im wesentlichen amorphem Silizium bestehen.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, bei dem das Substrat ausgewählt ist aus metallischen Substraten oder aus nichtmetal-

lischen Substraten. Besonders bevorzugt ist es, dass das metallische Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kupfer und Kupferlegierungen.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist es dabei, dass die einzelnen Schichten eine Dicke zwischen 3 nm und 400 nm aufweisen.

Besonders bevorzugt ist es dabei, dass die einzelnen Schichten die annährend gleiche Dicke aufweisen.

Erfindungsgemäß ist auch ein erfindungsgemäßes Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, wobei mindestens eine Schicht mit anderen Elementen dotiert ist. Dabei ist es besonders bevorzugt, dass die Dotierungselemente ausgewählt sind aus Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag, Mg, P, Ga, Ge, As.

Ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung ist es, dass die einzelnen Schichten jeweils aus im wesentlichen amorphem Kohlenstoff oder aus im wesentlichen amorphem Silizium bestehen. Amorphe Strukturen sind dadurch gekennzeichnet, dass diese keine XRD-Beugungspeaks aufweisen.

Die Maßzahl für den amorphen Zustand wäre somit die Existenz von Beugungspeaks bzw. deren Abwesenheit. Sobald in einem XRD-Beugungsbild Peaks zu erkennen sind ist die Schicht bzw. das Schichtsystem nicht mehr amorph.

XRD (x-ray diffraction) ist ein Röntgenbeugungsverfahren. Bei dem Verfahren der Röntgenbeugung nutzt man die Tatsache, dass Röntgenstrahlen mit dem Kristallgitter eines Festkörpers wechselwirken und es hierbei zu Interferenzen der Röntgenstrahlung und somit zu Beugungsbildern kommt (L. Spieß et al. „Moderne Röntgenbeugung“; B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2005). Wertet man diese Beugungsdiagramme, die für jedes kristalline Element einzigartig sind, aus, so lassen sich Rückschlüsse auf die atomare Anordnung des Kristalls ziehen. Die zu untersuchenden Proben werden mit Röntgenstrahlen beschossen, die durch Blenden

begrenzt sind. Die einfallenden Strahlen werden an Atomen im Kristallgitter gebeugt und interferieren miteinander.

Die erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsysteme zeigen keine Beugungspeaks, welche eine kristalline Struktur von Silizium anzeigen würden. Silizium liegt in den erfindungsgemäßen Mehrschichtsystemen nahezu vollständig amorph vor.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystems, wobei man die einzelnen Schichten nacheinander auf das Substrat mittels Magnetron-Sputtering aufträgt.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist dabei, dass man während des Auftragens der einzelnen Schichten diese Schichten gleichzeitig mit einem anderen Element dotiert.

Bevorzugt ist ferner, dass man nach dem Auftragen der einzelnen Schichten diese Schichten in einem weiteren Arbeitsschritt mit einem anderen Element dotiert.

Besonders bevorzugt ist dabei jeweils, dass man die Dotierung gleichfalls mittels Magnetron-Sputtering durchführt

Gegenstand der der vorliegenden Verwendung ist ferner die Verwendung des erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem als Bestandteil des Anodenmaterials in Li-Ionen-Batterien bzw. Akkus.

Das erfindungsgemäße Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem weist den Vorteil auf, im Wesentlichen amorphe Strukturen zu besitzen. Bei der Einlagerung von Li-Ionen kommt es somit nicht zu einer Zerstörung des Kristallgitters des Siliziums. Genau diese Zerstörung des Kristallgitters ist aber die Ursache für die geringe Zyklenstabilität von bisher bekannten Anoden für Li-Ionen-Akkus auf Siliziumbasis.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystems erfolgt beispielsweise mittels Magnetron-Sputtering. Dieser Mechanismus des Zerstäubungseffekts durch Teilchenbeschuss (Magnetron-Sputtering) wird nachfolgend näher erläutert.

Das einfallende Ion gibt seine Energie durch elastische und inelastische Stöße an die Festkörperatome ab. Die Stoßkaskade erstreckt sich dabei, beispielsweise für ein Ion mit einer Energie von 1 keV, auf einen Bereich von 5-10 nm unterhalb der Targetoberfläche. Die dabei zum Teil entstehenden Rückstoßatome sind für den Zerstäubungsprozess wichtig, da sie durch weitere Stöße zu einer Umkehr des Beschussimpulses führen können. Durch den nach außen gerichteten Impuls können Atome aus einer Tiefe von etwa 1 nm den Festkörper verlassen (R.A. Haefer; Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987; G. Kienel; Vakuumbeschichtung 3 - Anlagenautomatisierung, Meß- und Analysetechnik; VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994). Während des Zerstäubungsprozesses entstehen nahezu ausschließlich neutrale Teilchen (G. Kienel und K. Röll; Vakuumbeschichtung 2 - Verfahren und Anlagen; VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995). Nur ein geringer Anteil liegt als positiv oder negativ geladene Ionen sowie Atomcluster vor. Die Energie der zerstäubten Atome liegt, je nach Targetelement, zwischen 10 und 40 eV (R.A. Haefer). Der einfachste Sputteraufbau besteht aus einem planaren Target, das sowohl mit Gleich- (DC) als auch mit Wechselspannung (RF) betrieben werden kann. Im DC-Modus wird eine anomale Glimmentladung zwischen der Kathode (Target) und der Anode (geerdeter Substratteller) aufrechterhalten. Im RF-Modus wird zwischen zwei Elektroden eine kapazitive Hochfrequenzentladung bei Arbeitsfrequenzen im Bereich von einigen MHz bis einigen 10 MHz gezündet (G. Kienel und K. Röll). Um lose Verunreinigungen zu entfernen oder auch die Schichtstruktur positiv zu beeinflussen, kann zusätzlich während der Beschichtung eine sogenannte Bias-Spannung an den Substratteller angelegt werden. Dadurch liegen die Substrate auf einem negativen Potenzial, wodurch die Substrate einem Ionenbombardement ausgesetzt werden (R.A. Haefer).

Das Verfahren des Magnetron-Sputtering kann auch zur Dotierung der einzelnen Schichten mit unterschiedlichsten Dotierungselementen wie Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag, Mg, P, Ga, Ge, As und dergleichen verwendet werden. Das Verfahren ist dem Fachmann bekannt und kann in einfacher Weise an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Zur Erläuterung der Beispiele sind die Figuren 1 bis 4 angefügt. Es zeigt:

Figur 1 eine elektronenmikroskopische Darstellung eines erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystems;

Figur 2 das Ergebnis der Röntgenbeugung des erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystems;

Figur 3 den schematischen Aufbau einer Test-T-Zelle zur Bestimmung er Zyklenbeständigkeit des erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystems; und

Figur 4 das Ergebnis der Messung der Zyklenbeständigkeit des erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem.

Beispiel 1

Herstellung eines Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystems

Für die Herstellung des Mehrschichtsystems wird eine Zerstäubungsanlage von Denton Vacuum, LLC (Discovery 18) verwendet. Als Sputtertargets werden reines Silizium (Reinheit 99.999%) sowie reiner Kohlenstoff (Reinheit 99.999%) verwendet. Vor der Beschichtung werden diese Targets durch ein sogenanntes Ionenätzen

gereinigt, um sehr reine Schichten abzuscheiden. Die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke wird durch einen rotierenden Probenteller sichergestellt.

Als Substrat wird eine Kupferfolie der Firma Schlenk (ETP Kupferband E-Cu58 LTA, Qualität W8) verwendet, das ebenfalls vor der Beschichtung an der Oberfläche durch einen Ionenätzprozess gereinigt wird.

Die Abscheidungsparameter können je nach Target, d.h. Zerstäubungsrate des Elements und erwünschter Schichtdicke unabhängig voneinander gewählt werden. Für das beschriebene Mehrschichtsystem lagen die angelegten Leistungen im Falle des Kohlenstofftargets bei 600 W und im Falle des Siliziumtargets bei 300 W.

In der Figur 1 ist ein Beispiel für ein Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem gezeigt. Figur 1 ist eine elektronenmikroskopische Darstellung des Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystems.

Figur 1 zeigt ein derart hergestelltes Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem. In der Figur 1 geben die dunkleren Streifen die Silizium-Schichten und die helleren Streifen die Kohlenstoffschichten wieder. Im unteren Teil der Figur 1 ist die Substratschicht zu erkennen, auf welcher zunächst eine Kohlenstoffschicht aufgetragen ist. Die Dicke der jeweiligen Schichten liegt bei ca. 30 nm. In unteren Drittel der Figur 1 ist ferner eine etwas schmalere Silizium-Schicht zu erkennen. Dies zeigt, dass je nach apparativen Bedingungen die Schichtdicke in weiten Grenzen frei wählbar ist.

Beispiel 2

XRD-Messung

Die Röntgenbeugungsversuche werden an einer Anlage der Siemens AG (Siemens D500) durchgeführt. Der Messaufbau der Apparatur arbeitet nach dem Bragg-Brentano Prinzip. Als Röntgenquelle wurde die CuK alpha Linie verwendet (etwa 1,54 Å). Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV.

In der Figur 2 ist das Ergebnis der Röntgenbeugung des erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystems gemäß dem Beispiel 1 dargestellt. Die dargestellten Peaks stammen vom Substratmaterial Kupfer. Die Positionen, an denen die Peaks des Siliziumkristallgitters zu erwarten sind, sind markiert. Das darüber gelegte Spektrum weist diese Peaks jedoch nicht auf.

Beispiel 3

Zyklenbeständigkeit

Zur Überprüfung der Zyklenbeständigkeit wurden einige Test-T-Zellen gebaut. Eine schematische Darstellung des Aufbaus einer derartigen T-Zelle ist in der Figur 3 wiedergegeben. Für einen konstanten Anpressdruck zwischen Anode und Kathode wurde eine Feder verbaut. Der Bereich der Kathoden (metallisches Lithium), der drei Separatoren und der Anode (beschichtete Kupferfolie) ist mit einem Elektrolyt gefüllt. In diesem Fall wurde $LiPF_6$ EC-DEC verwendet. Für die Entlade- und Ladezyklen wurden diese Zellen in eine Maccor 4000 Series Apparatur verbaut.

Die Figur 4 zeigt die hohe Zyklenbeständigkeit des erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem gemäß dem Beispiel 1.

Es konnte gezeigt werden, dass die erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsysteme in einfacher Weise mittels Sputterverfahren herstellbar sind. Die erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsysteme lassen sich in einfacher Weise mit im Stand der Technik bekannten Verfahren als Anoden für Li-Ionen-Akkus verwenden.

Die erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsysteme weisen verschiedene Vorteile auf. So sind die erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsysteme in nahezu beliebigen Schichtdicken herstellbar, wobei die jeweiligen Kohlenstoff- oder Siliziumschichten jeweils die gleiche Stärke oder jeweils unter-

schiedliche Stärken aufweisen können. Die Schichtdichte ist in einfacher Weise über die Parameter des Sputterverfahrens steuerbar.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsysteme ist es, dass die Substrate nahezu frei gewählt werden können. Jedwede Substrate sind geeignet, die als Substrate für Sputterverfahren bekannt und geeignet sind. Substrate können Metallfolien sein. Geeignet sind aber auch Glasoberflächen oder andere nichtmetallische Oberflächen.

Ferner lassen sich die einzelnen Schicht in ebenfalls einfacher Weise mit den gewünschten Elementen dotieren. Auch diese Dotierung kann mittels der Steuerung des Sputterverfahrens in einfacher Weise bewerkstelligt werden.

Patentansprüche

1. Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, bestehend aus einen Substrat und alternierenden Schichten aus Kohlenstoff und Silizium, wobei die einzelnen Schichten jeweils aus im wesentlichen amorphem Kohlenstoff oder aus im wesentlichen amorphem Silizium bestehen.

2. Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus metallischen Substraten oder aus nichtmetallischen Substraten.

3. Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das metallischen Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kupfer und Kupferlegierungen.

4. Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Schichten eine Dicke zwischen 3 nm und 400 nm aufweisen.

5. Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Schichten die annähernd gleiche Dicke aufweisen.

6. Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht mit anderen Elementen dotiert ist.

7. Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dotierungselemente ausgewählt sind aus Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag, Mg, P, Ga, Ge, As.

8. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystems, gemäß Anspruch 1, wobei man die einzelnen Schichten nacheinander auf das Substrat mittels Magnetron-Sputtering aufträgt.

9. Verfahren, gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man während des Auftragens der einzelnen Schichten diese Schichten gleichzeitig mit einem anderen Element dotiert.

10. Verfahren, gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Auftragen der einzelnen Schichten diese Schichten in einem weiteren Arbeitsschritt mit einem anderen Element dotiert.

11. Verfahren, gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Dotierung gleichfalls mittels Magnetron-Sputtering durchführt

12. Verwendung von Kohlenstoff-Silizium-Mehrschichtsystem, gemäß Anspruch 1, als Bestandteil des Anodenmaterials in Li-Ionen-Batterien.

Fig. 1

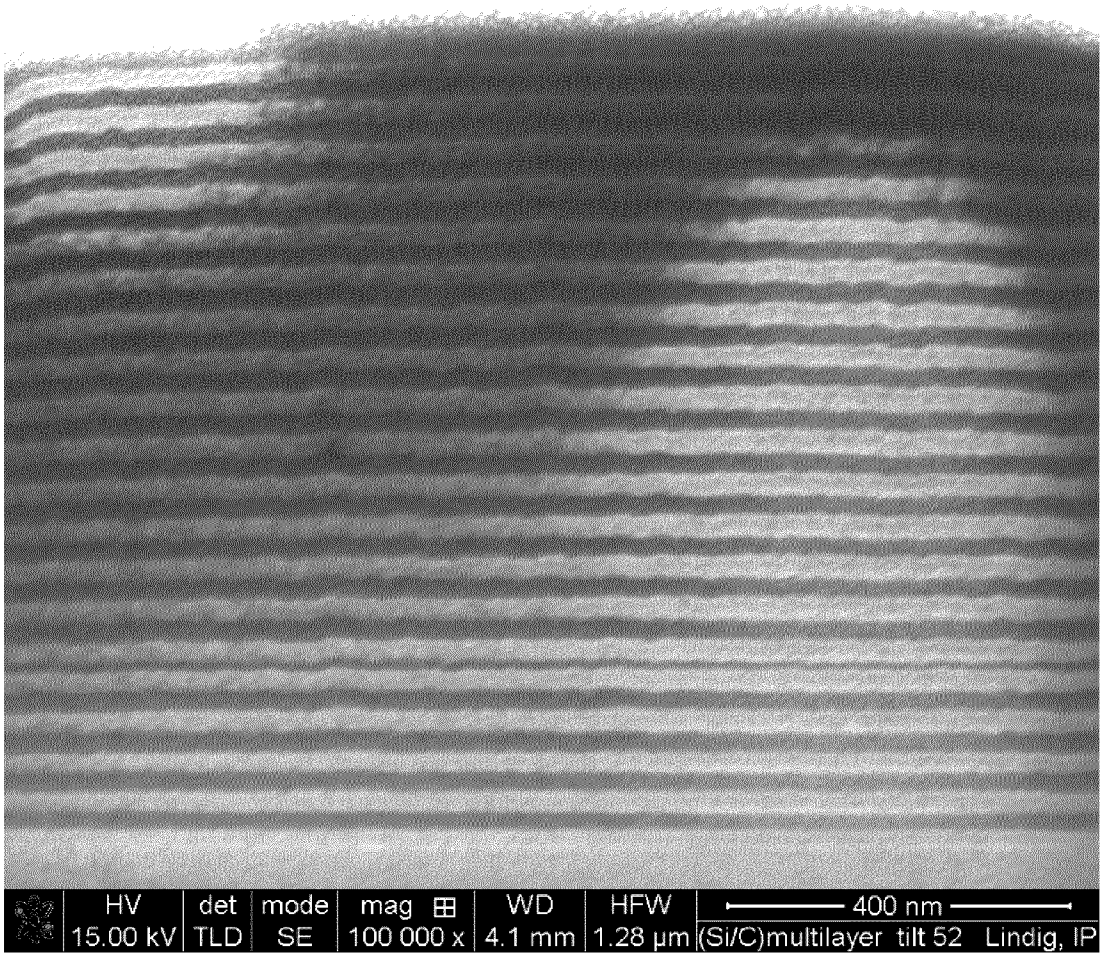

HV
15.00 kV
det
TLD
mode
SE
mag
100 000 x
WD
4.1 mm
HFW
1.28 µm
400 nm
(Si/C)multilayer tilt 52 Lindig, IP

Fig. 2

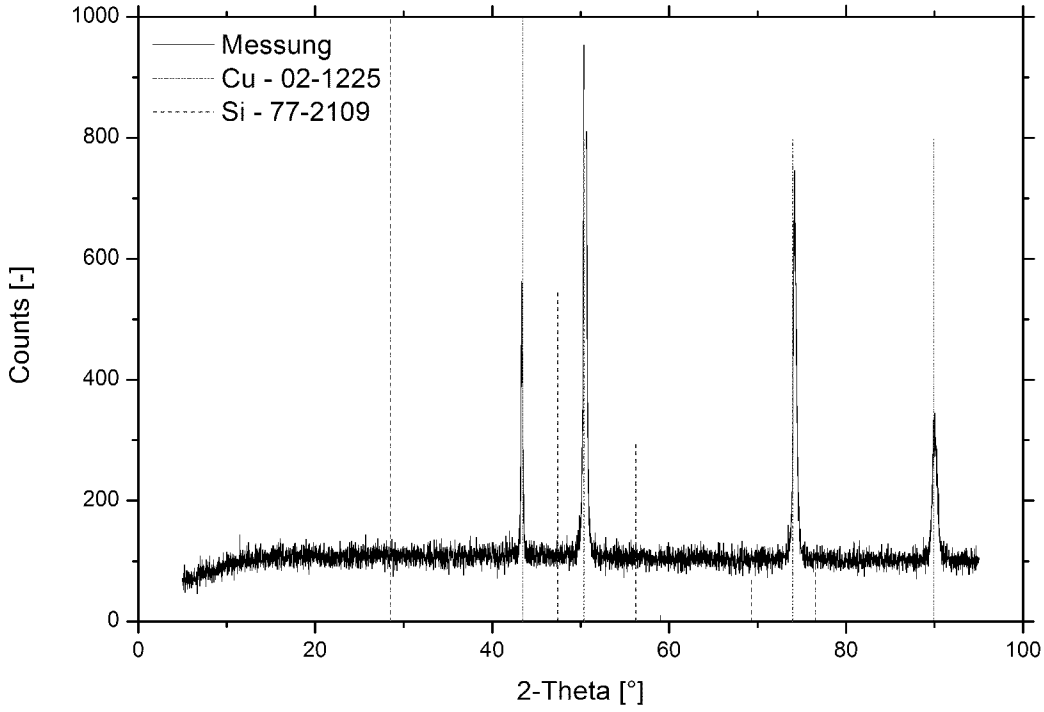

Messung
Cu - 02-1225
Si - 77-2109
Counts [-]
2-Theta [°]
0
200
400
600
800
1000
0
20
40
60
80
100

Fig. 3

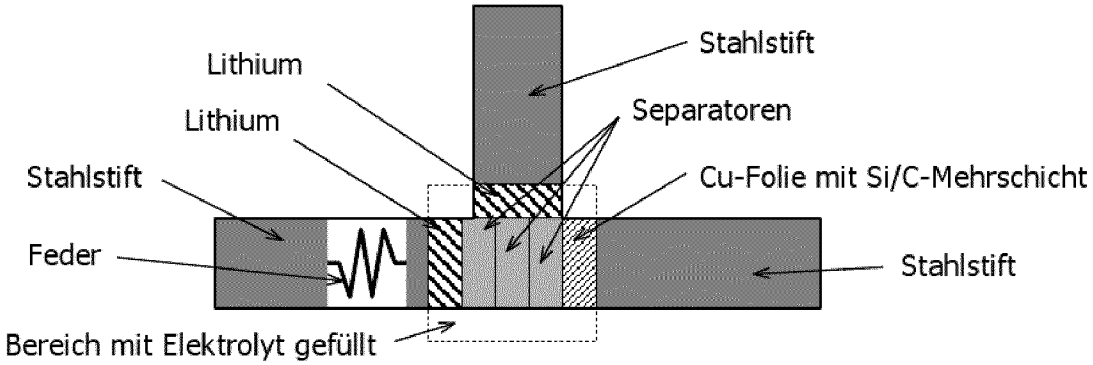
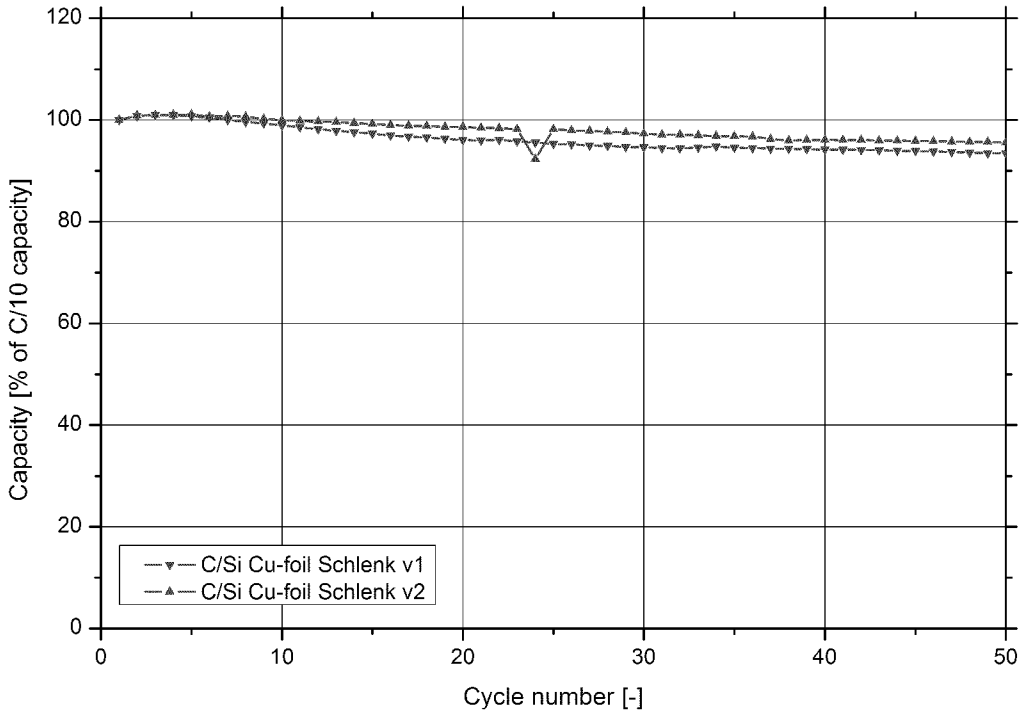

Lithium
Lithium
Stahlstift
Feder
Bereich mit Elektrolyt gefüllt
Stahlstift
Separatoren
Cu-Folie mit Si/C-Mehrschicht
Stahlstift

Fig. 4


Capacity [% of C/10 capacity]
Cycle number [-]
C/Si Cu-foil Schlenk v1
C/Si Cu-foil Schlenk v2
0
20
40
60
80
100
120
0
10
20
30
40
50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/072439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M4/04 H01M4/38 H01M4/134 H01M10/052 H01M4/1395
H01M4/133 H01M4/587 H01M4/583 H01M4/1393
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/138617 A2 (AMPRIUS INC [US]; CUI YI [US]; HAN SONG [US]; PLATSHON MARK C [US]) 2 December 2010 (2010-12-02)	1-7,12
Y	claims 1-30 paragraphs [0002], [0006], [0007], [0023], [0024], [0028], [0036] - [0045] -----	8-11
Y	US 2009/061319 A1 (KIM HYUNG-SUN [KR] ET AL) 5 March 2009 (2009-03-05) claims 13,14,19 -----	8-11
X	US 2006/134516 A1 (IM DONG-MIN [KR] ET AL) 22 June 2006 (2006-06-22) claims 1-17 paragraphs [0041] - [0043], [0049], [0055] ----- -/--	1,2,4,5, 12

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 May 2012	18/05/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Reich, Claus

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/077490 A1 (KIM HAN-SU [KR] ET AL) 5 April 2007 (2007-04-05) claims 1-20 example 1	1-12
A	WO 2005/076389 A2 (UNIV CARNEGIE MELLON [US]; KUMTA PRASHANT N [US]; MARANCHI JEFF [US];) 18 August 2005 (2005-08-18) claims 10,21,34	1-12
A	US 2008/261116 A1 (BURTON DAVID J [US] ET AL) 23 October 2008 (2008-10-23) claims 1-22	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/072439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010138617 A2	02-12-2010	EP 2436068 A2	04-04-2012
		US 2010330421 A1	30-12-2010
		WO 2010138617 A2	02-12-2010
US 2009061319 A1	05-03-2009	KR 100878718 B1	14-01-2009
		US 2009061319 A1	05-03-2009
US 2006134516 A1	22-06-2006	CN 1790779 A	21-06-2006
		JP 4790402 B2	12-10-2011
		JP 2006173121 A	29-06-2006
		KR 20060069738 A	22-06-2006
		US 2006134516 A1	22-06-2006
US 2007077490 A1	05-04-2007	CN 1937288 A	28-03-2007
		JP 4781955 B2	28-09-2011
		JP 2007087956 A	05-04-2007
		KR 100745733 B1	02-08-2007
		US 2007077490 A1	05-04-2007
WO 2005076389 A2	18-08-2005	NONE	
US 2008261116 A1	23-10-2008	EP 2162564 A2	17-03-2010
		JP 2010525549 A	22-07-2010
		US 2008261116 A1	23-10-2008
		WO 2009009206 A2	15-01-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/072439

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M4/04 H01M4/38 H01M4/134 H01M10/052 H01M4/1395
H01M4/133 H01M4/587 H01M4/583 H01M4/1393
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/138617 A2 (AMPRIUS INC [US]; CUI YI [US]; HAN SONG [US]; PLATSHON MARK C [US]) 2. Dezember 2010 (2010-12-02)	1-7,12
Y	Ansprüche 1-30 Absätze [0002], [0006], [0007], [0023], [0024], [0028], [0036] - [0045]	8-11
Y	US 2009/061319 A1 (KIM HYUNG-SUN [KR] ET AL) 5. März 2009 (2009-03-05) Ansprüche 13,14,19	8-11
X	US 2006/134516 A1 (IM DONG-MIN [KR] ET AL) 22. Juni 2006 (2006-06-22) Ansprüche 1-17 Absätze [0041] - [0043], [0049], [0055]	1,2,4,5, 12

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Mai 2012	18/05/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Reich, Claus

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2007/077490 A1 (KIM HAN-SU [KR] ET AL) 5. April 2007 (2007-04-05) Ansprüche 1-20 Beispiel 1	1-12
A	WO 2005/076389 A2 (UNIV CARNEGIE MELLON [US]; KUMTA PRASHANT N [US]; MARANCHI JEFF [US];) 18. August 2005 (2005-08-18) Ansprüche 10,21,34	1-12
A	US 2008/261116 A1 (BURTON DAVID J [US] ET AL) 23. Oktober 2008 (2008-10-23) Ansprüche 1-22	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/072439

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010138617 A2	02-12-2010	EP 2436068 A2	04-04-2012
		US 2010330421 A1	30-12-2010
		WO 2010138617 A2	02-12-2010
US 2009061319 A1	05-03-2009	KR 100878718 B1	14-01-2009
		US 2009061319 A1	05-03-2009
US 2006134516 A1	22-06-2006	CN 1790779 A	21-06-2006
		JP 4790402 B2	12-10-2011
		JP 2006173121 A	29-06-2006
		KR 20060069738 A	22-06-2006
		US 2006134516 A1	22-06-2006
US 2007077490 A1	05-04-2007	CN 1937288 A	28-03-2007
		JP 4781955 B2	28-09-2011
		JP 2007087956 A	05-04-2007
		KR 100745733 B1	02-08-2007
		US 2007077490 A1	05-04-2007
WO 2005076389 A2	18-08-2005	KEINE	
US 2008261116 A1	23-10-2008	EP 2162564 A2	17-03-2010
		JP 2010525549 A	22-07-2010
		US 2008261116 A1	23-10-2008
		WO 2009009206 A2	15-01-2009