

(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
16. Februar 2023 (16.02.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/017008 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/42 (2006.01)

10 2021 126 477.4

13. Oktober 2021 (13.10.2021) DE

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/072293

(71) Anmelder: **NORCSI GMBH** [DE/DE]; Weinbergweg 23,
06120 Halle (Saale) (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
09. August 2022 (09.08.2022)

(72) Erfinder: **REICHMANN, Udo**; Am Stadtpark 2, 01723
Wilsdruff (DE). **NEUBERT, Marcel**; Poststraße 2a, 01731
Kreischau (DE). **KRAUSE-BADER, Andreas**; Clara-Vie-
big-Str. 5, 01159 Dresden (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2021 120 615.4 09. August 2021 (09.08.2021) DE
10 2021 120 624.3 09. August 2021 (09.08.2021) DE
10 2021 120 635.9 09. August 2021 (09.08.2021) DE

(74) Anwalt: **ADLER, Peter**; LIPPERT STACHOW Patentan-
wälte Rechtsanwälte Partnerschaft mbB, Krenkelstraße 3,
01309 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SILICON ELECTRODE AS AN ANODE FOR A LITHIUM BATTERY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SILIZIUM-ELEKTRODE ALS ANODE FÜR EINE LITHIUM-
BATTERIE

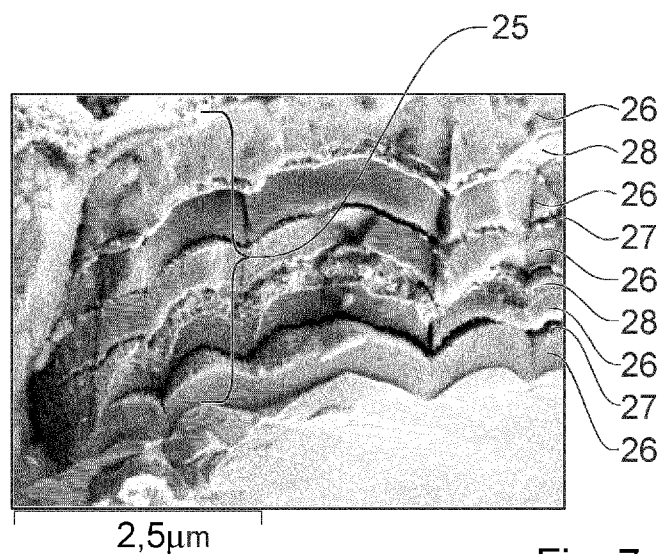


Fig. 7

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a silicon electrode as an anode for a lithium-ion battery in which a silicon layer structure is applied to a carrier substrate. The problem addressed by the invention of specifying a method which is suitable for introducing additional lithium into the silicon electrode as an anode, in particular to compensate for initial losses during battery use and which is suitable for industrial use, is solved in that the silicon electrode is subjected to pre-lithiation in which lithium is introduced into the silicon layer structure through a process, in that a protective layer is applied and in that the introduced lithium is subjected, in a regulated and diffusion-controlled manner, through subsequent rapid annealing using a targeted application of energy, to a reaction with the silicon layer structure to produce lithium silicide.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie, bei dem ein Silizium-Lagenaufbau auf ein Trägersubstrat aufgebracht wird. Die Aufgabe der Erfindung ein Verfahren anzugeben, welches geeignet ist, zusätzliches Lithium in die Silizium-Elektrode als Anode einzubringen, insbesondere um die An-

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2023/017008 A1

GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

fangsverluste bei der Batterienutzung auszugleichen und welches für den industriellen Einsatz geeignet ist, wird dadurch gelöst, dass die Silizium-Elektrode einer Pre-Lithiierung unterzogen wird, indem Lithium durch einen Prozess in den Silizium-Lagenaufbau eingebracht wird, dass eine Schutzschicht aufgebracht wird und dass das eingebrachte Lithium durch eine anschließende Kurzzeitemperung mit einem gezielten Energieeintrag einer Reaktion mit dem Silizium-Lagenaufbau zu Lithiumsilizid dosiert und diffusionskontrolliert unterzogen wird.

Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Batterie

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Batterie.

5 Batterien sind elektrochemische Energiespeicher und werden in Primär- und Sekundärbatterien unterschieden; allgemeine Grundlagen und wesentliche Merkmale von Lithium (Li)-Ionen-Batterien sind zusammenfassend in einem Kompendium durch den Verein Deutscher Ingenieure (VDE) veröffentlicht worden, aus
10 dem einige Grundlagen entnommen wurden (siehe <https://www.dke.de/resource/blob/933404/dd44d15918ce4d4aefc363a4ef1490e1/kompendium-li-io-batterien-2021-de-data.pdf> - 2022-01-20).

Primärbatterien sind elektrochemische Stromquellen, bei
15 denen chemische Energie irreversibel in elektrische Energie umgewandelt wird. Eine Primärbatterie ist somit nicht wiederaufladbar. Sekundärbatterien, auch Akkumulatoren genannt, hingegen sind wiederaufladbare elektrochemische Energiespeicher, bei denen die ablaufende chemische Reaktion
20 umkehrbar ist, so dass eine Mehrfachnutzung möglich ist. Elektrische Energie wird beim Laden in chemische Energie, beim Entladen wiederum von chemischer in elektrische Energie umgewandelt.

Bei einem jeweils zusammenhängenden vollständigen Lade- und
25 Entladevorgang wird von einem Zyklus gesprochen. Mit der Anzahl der Zyklen ist die Lebensdauer einer Batterie verknüpft. Je nach Art, Anwendung und Handhabung variiert die Lebensdauer wiederaufladbarer Batterien. Lithium-Ionen-Batterien sind robust, haben eine hohe Zyklenfestigkeit und
30 eine große Energiedichte.

Batterie ist der Oberbegriff für zusammengeschaltete Zellen. Zellen sind galvanische Einheiten, die aus zwei Elektroden, Elektrolyten, Separator und Zellgehäuse bestehen. Figur 1 zeigt einen beispielhaften Aufbau und die Funktion einer Lithium-Ionen-Zelle beim Entladevorgang. Die Bestandteile einer Zelle werden nachfolgend kurz erläutert.

Jede Li-Ionen-Zelle besteht aus zwei unterschiedlichen Elektroden 7, 9, einer im geladenen Zustand negativ geladenen Elektrode 9 und einer im geladenen Zustand positiv geladenen Elektrode 7. Da bei der Energieabgabe, also bei der Entladung, Ionen von der negativ geladenen Elektrode zur positiv geladenen Elektrode wandern, wird die positiv geladene Elektrode Kathode 7 und die negativ geladene Elektrode Anode 9 genannt. Die Elektroden setzen sich jeweils aus einem Stromableiter 2, 8 (auch Kollektor genannt) und einem darauf aufgebrachtten Aktivmaterial zusammen. Zwischen den Elektroden befinden sich zum einen der ionenleitende Elektrolyt 4, der den notwendigen Ladungsaustausch ermöglicht, und der Separator 5, der die elektrische Trennung der Elektroden gewährleistet.

Die Anode der Li-Ionen-Zelle kann aus einer Kupferfolie und einer Schicht aus Kohlenstoff bestehen. Als Kohlenstoffverbindung wird in der Regel natürlicher oder künstlicher Graphit verwendet, da er ein niedriges Elektrodenpotential besitzt und eine geringe Volumenausdehnung beim Lade- und Entladevorgang aufweist. Während des Ladevorgangs werden Lithium-Ionen reduziert und in die Graphitschichten eingelagert.

Es ist auch bekannt, bei Li-Batterie-Anoden anstelle Kohlenstoff Silizium zu verwenden. Silizium ist ein

besonders geeignetes Anodenmaterial für Lithium-Batterien aufgrund der höchsten Speicherkapazität von theoretisch bis zu 4200mAh/g.

Die Kathode besteht beispielsweise aus Mischoxiden, die auf einem Aluminiumkollektor aufgebracht sind.

Übergangsmetalloxide mit Cobalt (Co), Mangan (Mn) und Nickel (Ni) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) sind dabei die gängigsten Verbindungen. Die aufgebrachte Metalloxidschicht dient bei der Entladung der Zelle zur Einlagerung der Lithium-Ionen.

10 In Aufbauten für Lithium-Ionen-Batterien liefert typischerweise die Kathode die Lithiumatome zum Laden und Entladen in der Anode, die Batteriekapazität ist daher limitiert durch die Kathodenkapazität. Typische bisher verwendete Kathodenmaterialien sind z. B. $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ und
15 LiFePO_4 . Aufgrund des Aufbaus der Kathode durch Lithium-Metalloxide ist eine Steigerung der Kapazität nur unwesentlich möglich.

Es ist bekannt, dass eine Vorlithiierung oder auch Pre-Lithiierung der Silizium-Anode eine geeignete Möglichkeit
20 darstellt, um Lithiumverluste, gerade in den ersten Zyklen, zu kompensieren und die Lithium-Erhaltung während des Betriebs sicherzustellen. Unter Lithiierung wird die Einlagerung der Lithium-Ionen im Wirtsmaterial, z. B. des Siliziums oder des Graphits verstanden. Jedoch ist die Pre-
25 Lithiierung ein aufwendiger Prozess. In einem elektrochemischen Vorlithiierungsprozess werden eine Li-Metallelektrode und die Anode elektronisch voneinander isoliert und die Anode wird mit einem niedrigen Strom oder einem elektrischen Kurzschluss geladen, um eine Lithiierung
30 durchzuführen. Dieser Vorgang kann für mehrere Lade-

/Entladezyklen, für einen definierten Zeitraum oder bis die Anode ein definiertes Potential erreicht, wiederholt werden. Der elektrochemische Vorlithiierungsprozess erfordert jedoch einen Wiedereinbauschritt der vorlithiierten Anode in die
5 Lithium-Ionen-Batterie-Zelle, was den Aufwand erhöht und die Möglichkeit verringert, dieses Verfahren kommerziell einzusetzen.

Eine weitere Möglichkeit die Pre-Lithiierung durchzuführen, ist die Verwendung von stabilisiertem Li-Metallpulver.

10 Jedoch muss die Zugabe von Lithium exakt dosiert werden, so dass nach dem Einbau kein Lithiumrest übrig bleibt; dies ist durch leichte Schwankungen der Schichthomogenität sehr schwer kontrollierbar. Ein weiterer Nachteil ist, dass hochreaktives Li-Metall verwendet wird, so dass der gesamte
15 Prozess der Elektrodenherstellung oder zumindest Teile des Prozesses unter trockenen Atmosphärenbedingungen durchgeführt werden müssen, was die Kosten der Lithium-Ionen-Batterie (LIB)-Zellenproduktion weiter erhöht.

Eine andere Möglichkeit der Pre-Lithiierung ist, dem
20 Elektrolyten in der Zelle einen Überschuss an Lithium-Salzen zuzusetzen. Jedoch verändern sich dadurch die Zellparameter, insbesondere die Leitfähigkeit des Elektrolyten. Dies ist im Betrieb der LIB unerwünscht.

Bezugnehmend auf Figur 1 wandern während des Entladens
25 Lithium-Ionen von der Anode durch den Elektrolyten und Separator hin zur Kathode, wo sie reversibel eingelagert werden. Durch den ablaufenden Oxidationsprozess an der Anode werden Elektronen freigesetzt. Diese fließen von der negativ geladenen Anode über eine äußere elektrische Verbindung zur
30 positiven Kathode, womit an dieser ein Reduktionsprozess

stattfindet und Elektronen aufgenommen werden. Durch den äußeren Stromfluss können elektrische Verbraucher betrieben werden. Beim Laden vollzieht sich genau der umgekehrte Prozess.

5 Der Elektrolyt fungiert beim Lade- und Entladevorgang als Vermittler zwischen den Reaktionen an den Elektroden und garantiert den Li-Ionen-Transport. Dabei muss er eine hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen und im Spannungsbereich von 0 bis 4,5 V gegenüber Li/Li⁺ als Referenz sowie im
10 Temperaturbereich, in dem die Batterie betrieben werden soll, stabil sein. Es gibt Flüssigelektrolyte, Polymerelektrolyte und Festelektrolyte sowie Mischungen (hybride Zellen) aus diesen. In geeigneten flüssigen und polymerisierten Elektrolyten bildet sich eine Deckschicht
15 auf kohlenstoffbasierten Anoden aber auch direkt auf Silizium oder anderen Elektroden aus, die sogenannte Solid Electrolyte Interphase (SEI). Diese schützt die Anode vor der korrodierenden Elektrolytlösung und ist gleichzeitig für Lithium-Ionen durchlässig. Diese Schicht ist essenziell für
20 den Einsatz von Lithium bzw. Lithium-Ionen-Einlagerungsverbindungen in Primär- und Sekundärzellen. Jedoch geht der Aufbau der SEI-Schicht in den ersten Zyklen des Batteriebetriebs mit einem Verlust an freien Lithium-Ionen einher, die dann für den Betrieb nicht mehr zur
25 Verfügung stehen. Daher kommt die oben bereits genannte Pre-Lithiierung zur Anwendung, dessen Einfluss beispielhaft in Figur 2 dargestellt ist. Das Reservoir an Lithium in der Kathode ist begrenzt. Wird zusätzliches Lithium durch eine Pre-Lithiierung in die Anode eingebracht, können damit sonst
30 unvermeidbare Verluste ausgeglichen werden. Fig. 2c zeigt, dass die Speicherkapazität der Kathode ausgeschöpft ist, ein Überschuss an Lithium kann darüber hinaus nicht eingebracht

werden.

Der Separator trennt die beiden Elektroden voneinander, um einen aus direktem Kontakt resultierenden elektrischen Kurzschluss zu verhindern. Als Materialien werden zum
5 Beispiel Polymer-Membrane oder keramische Separatoren oder Vliesstoffe und Glasfaser-Separatoren eingesetzt.

Die Energiedichte ist ein Maß für den Energieinhalt einer Zelle bzw. einer Batterie pro Volumen oder Masse. Sie hat damit z. B. direkten Einfluss auf die erzielbare Reichweite
10 eines rein elektrisch betriebenen Fahrzeugs mit Traktionsbatterie bei gleicher Masse bzw. gleichem Volumen und wird beschrieben als spezifische [Wh/kg] oder volumetrische Energiedichte [Wh/l]. Eine Zelle mit hoher Energiedichte setzt eine Kombination zweier
15 Elektrodenmaterialien mit hoher Ladungsdichte und Potentialdifferenz voraus.

Li-Ionen-Batterien können in energieoptimierte Batterien mit hohen Energiedichten, geringen Leistungsdichten und durchschnittlichen Entladeströmen sowie leistungsoptimierte
20 Batterien mit geringeren Energiedichten, hohen Leistungsdichten und kurzzeitig sehr hohen Entladeströmen unterschieden werden. Erstere sind besonders für batterieelektrisch betriebene Fahrzeuge (BEV) wichtig, da die Reichweite des Fahrzeugs von der Kapazität abhängt.
25 Dagegen werden bei hybrid-elektrischen Fahrzeugen (HEV) höchste Anforderungen an die Leistungsdichte und damit auch an die Hochstromfähigkeit beim Be- und Entladen gestellt.

Die Lebensdauer einer Li-Ionen-Batterie ist definiert als Zeitspanne zwischen dem Auslieferungszeitpunkt (Begin of
30 Life, BoL), charakterisiert durch in der Regel definierte

Eigenschaften im Lastenheft, und dem Zeitpunkt (End of Life, EoL), zu dem diese Eigenschaften einen zuvor definierten Wert durch Alterung unterschreiten. Das EoL für Batterien in Elektrofahrzeugen ist meist beim Unterschreiten der

5 Speicherfähigkeit auf weniger als 80 % der Nennkapazität erreicht. Als Maß für die Lebensdauer wird unterschieden zwischen Zyklenlebensdauer bzw. Zyklenfestigkeit und kalendarischer Lebensdauer. Unter der Alterung ist eine Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften

10 (beispielsweise geringere Kapazität, höherer Innenwiderstand etc.) zu verstehen. Größtenteils wird diese durch den Energiedurchsatz bzw. Zyklisierung bedingt. Hohe Leistungsanforderungen bei der Be- und Entladung der Batterie haben eine hohe interne Wärmeproduktion zur Folge.

15 Dadurch können die genutzten Elektrodenmaterialien irreversibel geschädigt und die Alterung der Zelle bzw. des Systems direkt beeinflusst und beschleunigt werden. Die Kapazität nimmt mit der Zeit ab, es kommt zu einem Anstieg des Innenwiderstands und einer entsprechenden

20 Leistungsabnahme. Nebenreaktionen, die beim Laden im Elektrolyten stattfinden, wie beispielsweise Ausdehnvorgänge der Aktivmaterialien oder auch die dabei erfolgte mechanische Arbeit der Aktivmassen, wirken sich ebenfalls auf die Alterung aus.

25 In aktuellen Aufbauten für Lithium-Ionen-Akkumulatoren liefert die Kathode die Lithiumatome. Diese sind in den Zwischengitterplätzen eines Lithium Metalloxid Gitters reversibel eingelagert (Fig. 1). Beispielsweise haben kommerzielle Nickel-Mangan-Cobalt (NCM 622) Kathoden eine

30 Speicherdichte von bis zu 210mAh/g. Um für hochkapazitive Batteriezellen eine ausreichende Kapazität zur Verfügung zu stellen, wird entsprechend die Schichtdicke der Kathode

erhöht, damit eine Balancierung mit der Anode erfolgen kann. Unter Balancierung wird das Verhältnis der Absolutkapazität von Kathode und Anode verstanden. Üblich sind Verhältnisse von 1:1 bis 1:1,3 (Kathode : Anode), die Anode wird zum
5 sicheren Betrieb größer dimensioniert, um ein Lithium Plating zu verhindern. Wird beim Laden/Entladen der Kathode über einen Grenzwert hinaus Lithium entnommen, bricht die Gitterstruktur des Metalloxid Gitters zusammen und Lithium lässt sich nicht mehr reversibel einbringen. Das günstigere
10 jedoch mit geringerer Speicherdichte verwendete Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4) (bis zu 160 mAh/g) ist deutlich robuster. Die Batteriekapazität ist wie bereits erwähnt daher meist limitiert durch die Kathodenkapazität.

Insbesondere bei den ersten Zyklen einer Lithium-Ionen
15 Batterie kommt es zu Verlusten durch die Zersetzung des Elektrolyten und der daraus erfolgende Aufbau einer SEI (Solid Electrolyte Interphase). Dabei und bei der ersten Beladung der Anoden kommt es zu irreversiblen Lithiumverlusten, die beim Zellbau bzw. der Balancierung
20 berücksichtigt werden müssen. Die begrenzte Lithium Kapazität der Kathoden kann nicht nachhaltig vergrößert werden (Fig. 2c). Eine zusätzliche Einbringung von Lithium, insbesondere um die Anfangsverluste auszugleichen, kann daher nur über die Anode erfolgen.

25 Bisherige Lösungen nutzten die Pre-Lithiierung der Anode, indem reaktives Lithium verwendet wird, das als Pulver oder im geschmolzenen Zustand der Batterie in trockenen Prozessen zugeführt wird. Unter einem trockenen Prozess wird ein wasser- bzw. lösungsmittelfreier Prozess verstanden. Eine
30 weitere Möglichkeit stellt die bloße In-Kontaktbringung einer Lithium Folie mit der zu lithiierenden Anode dar, bei

der durch die hohe Lithium Diffusionsgeschwindigkeit auch bei Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur eine Pre-Lithiierung erfolgt.

Prozesstechnisch aufwendig ist die Pre-Lithiierung über den
5 Aufbau einer Halbzelle Si-Li und der elektrochemischen
Beladung der Si-Anode mit Lithium. Eine weitere Möglichkeit
ist die Verwendung eines Überschusses an Lithium-Salzen im
Elektrolyten, um die Anfangsverluste der Batterie
auszugleichen. Problematisch ist die schwer steuerbare Menge
10 an Lithium, die zur Batterie hinzugegeben wird. Ein weiterer
Aspekt ist die Verwendung von Nanostrukturen, die eine
gleichmäßige Pre-lithiierung verhindert. Auch erfolgt die
nachträgliche Pre-lithiierung im trockenen Prozess nur
oberflächlich und damit ist die Anode generell sehr reaktiv
15 und schwer handhabbar vergleichbar mit reiner Lithiumfolie.
Die Zugabe als Pulver ist schwer kontrollierbar, und in der
Zelle ist wieder reines reaktives Lithium vorhanden, das
hochreaktiv, hygroskopisch ist und sehr schnell oxidiert.
Die hohe Reaktivität des Lithiums führt für gewöhnlich zu
20 einer ausgeprägten SEI Bildung, die während des
Batteriebetriebs zu hohen Zellwiderständen führt. Weiterhin
führen hohe Flächenströme, wie sie für
Hochleistungsbatterien üblich sind, zur Bildung von
Dendriten, d. h. baum- oder strauchartige
25 Kristallstrukturen, die den Separator durchstoßen und zu
Kurzschlüssen führen.

Es existieren für die elektrochemische Pre-Lithiierung
Konzepte für eine Rolle-zu-Rolle Anlage, siehe Figur 3,
jedoch ist das Konzept sehr komplex.

30 Figur 3a zeigt schematisch den Prozess der Vorlithiierung

einer c-SiO_x-Elektrode 9. Zwischen der c-SiO_x-Elektrode 9 und einem Stück Lithium-Metallfolie 10 wird in Anwesenheit eines Elektrolyten 4 und eines Separators 5 ein elektrischer Kurzschluss hergestellt und damit die spontane

5 Vorlithiierung durch die Potenzialdifferenz zwischen beiden Elektroden eingeleitet (Fig. 3a). Mittels des eingebauten Widerstands 13 kann die Geschwindigkeit der Vorlithiierung gesteuert werden. Der Endpunkt der Vorlithiierung wird durch die Zellenspannung 14 bestimmt, die während der gesamten
10 Vorlithiierung überwacht wird. Figur 3b zeigt den Vorlithiierungsprozess in einer Rolle-zu-Rolle-Beschichtung.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren anzugeben, welches geeignet ist, zusätzliches Lithium in die Silizium-Elektrode einzubringen, insbesondere
15 um die Anfangsverluste auszugleichen und das für den industriellen Einsatz geeignet ist, ohne jedoch die Nachteile des Stands der Technik aufzuweisen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß dem unabhängigen Anspruchs 1 gelöst. Bei dem erfindungsgemäßen
20 Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie, bei dem ein Silizium-Lagenaufbau auf ein Trägersubstrat aufgebracht wird, wird erfindungsgemäß die Silizium-Elektrode einer Pre-Lithiierung unterzogen, indem Lithium durch einen Prozess in den
25 Silizium-Lagenaufbau eingebracht wird. Ein Silizium-Lagenaufbau ist gekennzeichnet durch die wiederholte Aufbringung von Silizium und wahlweise anderer funktionaler Schichten auf ein Substrat (engl. Multilayer bzw. Vielfachstapel). Es wird eine Schutzschicht aufgebracht und
30 das eingebrachte Lithium wird durch eine anschließende Kurzzeittemperung mit einem gezielten Energieeintrag einer

Reaktion mit dem Silizium-Lagenaufbau zu Lithiumsilizid dosiert und diffusionskontrolliert unterzogen.

Unter einer Kurzzeittemperung wird insbesondere die Blitzlampentemperung und / oder die Lasertemperung

5 verstanden. Die Blitzlampentemperung erfolgt mit einer Pulsdauer bzw. Temperungszeit im Bereich von 0,3 bis 20 ms und einer Pulsenergie im Bereich von 0,3 bis 100 J/cm². Bei der Lasertemperung wird die Temperungszeit von 0,01 bis 100 ms durch die Scangeschwindigkeit der lokalen
10 Erhitzungsstelle eingestellt, um eine Energiedichte von 0,1 bis 100 J/cm² zu erzeugen. Die in der Kurzzeittemperung erreichten Heizrampen liegen im für den im Verfahren notwendigen Bereich von 10⁴-10⁷ K/s. Die Blitzlampentemperung nutzt hierfür ein Spektrum im
15 sichtbaren Wellenlängenbereich, wohingegen in der Lasertemperung diskrete Wellenlängen im Bereich des infraroten (IR)- bis ultravioletten (UV)-Spektrums verwendet werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lässt sich eine
20 definierte Menge an Lithium in die Silizium-Elektrode ohne großen Aufwand einbauen. Anfangsverluste beim initialen Batteriebetrieb lassen sich dadurch gezielt ausgleichen und ermöglichen eine deutlich einfachere Balancierung von Kathode und Anode der Lithium-Ionen-Batterien.

25 Vorteilhaft ist, dass automatisch eine Abscheidung einer weiteren Deckschicht erfolgt, die als Schutzschicht fungiert, wie Silizium oder Kohlenstoff, so dass eine einfache Weiterprozessierung der Anode unterstützt wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht die anschließende
30 Kurzzeittemperung die Stabilisierung der Lithiumschicht. Der

gezielte Energieeintrag ermöglicht die gewünschte Verteilung des Lithiums in Silizium und wenn möglich eine Reaktion zu Lithiumsilizid unter Kontrolle der Diffusion, d. h. ist eine Sättigung erfolgt, endet die Reaktion zu Lithiumsilizid.

- 5 Ein vorteilhafter Energieeintrag wird erzielt, wenn die Blitzlampentemperatur mit einer Pulsdauer im Bereich von 0,3 bis 20ms, mit einer Pulsenergie im Bereich von 0,3 bis 100J/cm² sowie mit einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchgeführt wird.
- 10 Wird als Kurzzeittemperatur eine Lasertemperatur verwendet, so wird eine Diffusion und Reaktion von Metall mit dem Silizium durch eine Temperungszeit im Bereich von 0,01 bis 100 ms durch das Einstellen einer Scangeschwindigkeit einer lokalen Erhitzungsstelle und einer Energiedichte im Bereich von 0,1
- 15 bis 100 J/cm² sowie eine Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C der Lasertemperatur kontrolliert.

- In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Lithium in einem trockenen Prozess in den Silizium-Lagenaufbau eingebracht. Dies wird erst durch den
- 20 einzigartigen Silizium-Lagenaufbau ermöglicht. Das Besondere an dem Silizium-Lagenaufbau ist das Vorhandensein von Mehrphasen im Bereich der Silizium-Schicht und des Metallsubstrats, wobei die Mehrphasen aus amorphem Silizium und/oder kristallinem Silizium des Siliziums der Silizium-
- 25 Schicht und aus kristallinem Metall des Metallsubstrats und aus Silizid bestehen. Die mehrphasige Si-Lagenschicht weist freie Räume zum Auffangen der Volumenänderung bei der Lithiierung auf und sorgt somit für eine Stabilisierung des gesamten Materialverbunds. Das Lithium kann hierbei mit
- 30 Hilfe eines trockenen Prozesses, beispielsweise durch

Kathodenzerstäubung (Sputtern), in beliebiger Menge als Zwischenschicht eingebaut und anschließend mit einer Schutzschicht versehen werden.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher das Lithium durch Sputtern
5 kontrolliert in den Silizium-Lagenaufbau eingebracht. Das Sputtern ist ein kontrollierbares Verfahren mit dem die Menge an Lithium, die in die Silizium-Elektrode eingebracht werden soll, präzise gesteuert werden kann. Das Lithium
10 liegt dabei als Target in fester Form vor.

In einer anderen weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Lithium durch thermisches Verdampfen kontrolliert in den Silizium-Lagenaufbau eingebracht. Das thermische Verdampfen ist ein
15 kontrollierbares Verfahren mit dem die Menge an Lithium, die in die Silizium-Elektrode eingebracht werden soll, präzise gesteuert werden kann. Das Lithium liegt dabei zunächst in fester Form vor, wird verflüssigt und anschließend verdampft.

In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Lithium durch thermisch unterstütztes
20 Walzen in den Silizium-Lagenaufbau eingebracht. Das thermisch unterstützte Walzen ist zwar ein weniger präzises Verfahren, um Lithium in die Silizium-Elektrode einzubringen, jedoch ist es sehr einfach durchzuführen. Das
25 Lithium liegt dabei in fester Form vor.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Lithium durch eine Lithiumschmelzabscheidung unter Vakuum oder in einer Inertgas-Atmosphäre in den Silizium-Lagenaufbau eingebracht. Die Lithiumschmelzabscheidung unter
30 Vakuum oder in einer Inertgas-Atmosphäre ist ebenfalls ein

weniger präzises Verfahren, um Lithium in die Silizium-Elektrode einzubringen, jedoch ist es ebenfalls einfach durchzuführen. Das Lithium liegt dabei als Ausgangsstoff in flüssiger Form vor. Das Besondere der

5 Lithiumschmelzabscheidung ist die einfache Integrierbarkeit des Abscheideprozesses in einen flächigen Rolle-zu-Rolle-Prozess, bei dem das Lithium als Zwischenschicht in den Silizium-Lagenaufbau eingebracht wird. Eine Vorfunktionalisierung der Kupferschicht, also des
10 Stromkollektors, z. B. durch Aufbringen einer Lage Silizium zur Steigerung der Benetzbarkeit von flüssigem Lithium, ist problemlos möglich.

In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Lithium separat als einzelne Schicht
15 eingebracht oder es wird als Mischschicht, insbesondere aus Lithium und Silizium eingebracht.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schutzschicht aus Silizium oder Kohlenstoff oder Kupfer abgeschieden. Die Schutzschicht kann zusätzlich aus einer
20 oder mehreren Lagen einer künstlichen Solid Electrolyte Interphase (SEI) gebildet werden, die in einem Vakuum- oder Inertgasprozess abgeschieden wird, z. B. einem ALD- (Atomic Layer deposition) Prozess. Vorteilhaft ist es, wenn die künstliche SEI aus Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 und / oder LiOH gebildet
25 wird, weil diese eine weitere Oxidation verhindern und trotzdem ausreichend durchlässig für Li^+ -Ionen während des Batteriebetriebs sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise zur Herstellung von Silizium-Elektroden als Anoden in Batterie-
30 Zellen verwendet werden, bei denen das Lithium abweichend

von der Kathode in die Batterie-Zelle zugefügt wird. Das Einbringen von Lithium abweichend von der Kathode bedeutet, dass das Lithium nicht über die Kathode der Batteriezelle zugeführt wird. Das ist bei neuartigen Zelltypen der Fall, beispielsweise Zelltypen der 3. Generation Lithium-Schwefel (Li-S) Batterien. Die Bezeichnung 3. Generation erfolgt als Trennung von den Li-Ionen-Batterien (2. Generation), weil der Transport zwischen Kathode und Anode nicht über Li^+ -Ionen erfolgt, sondern über eine Verbindung von Li_2S . Die gezielte Einbringung von Lithium in die Silizium-Elektrode als Anode bzw. die Pre-Lithiierung ermöglicht neue und innovative Zellkonzepte, für die bisher nur hochreaktives Lithium als Folie möglich schien.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise ebenfalls in Lithium-Schwefel-(Li-S) Batterien verwendet werden. Speziell für ressourcenschonende Aufbauten von Li-S Batterien mit Schwefel als Kathodenmaterial wird die erfindungsgemäß hergestellte Si-Anode daher als ideal angesehen. Schwefel hat als Kathodenmaterial die höchste bekannte Speicherdichte von Lithium mit bis zu 1600mAh/g. Damit werden Batterien mit höchster volumen- bzw. gravimetrischer Energiedichte ermöglicht. Sowohl Schwefel als auch Silizium sind als Ressource im Übermaß vorhanden, zusammen mit dem dosierten Einbringen von Lithium stellt dieses Konzept den ressourcenschonendsten Einsatz einer wiederverwendbaren Lithium-Batterie da.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise ebenfalls für den Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie mit einer Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid- (NMC), einer Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid- (NCA) oder Lithium-Eisenphosphat (LFP)-Kathode verwendet werden.

Die Erfindung soll nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Die Zeichnungen zeigen

- Fig. 1 Beispielhafter Aufbau und Funktion einer Lithium-Ionen-Zelle beim Entladevorgang;
5
- Fig. 2 Einfluss der Pre-Lithiierung auf die Verfügbarkeit von Lithium in den ersten Ladezyklen einer Lithium-Ionen-Batterie;
- Fig. 3 Darstellung der a) Pre-Lithiierung, sowie die Anwendung in einer Rolle-zu-Rolle-Herstellung;
10
- Fig. 4 Schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie;
- 15 Fig. 5 Schematische Darstellung einer Anlage für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;
- Fig. 6 Anwendung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Si-Anode in einer Li-S Batterie;
- Fig. 7 REM-SE-Aufnahme einer Aktivschicht von 3µm
20 Silizium unterbrochen von jeweils 100nm Kupfer und 100nm Lithium hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Figur 4 zeigt die erfindungsgemäßen Verfahrensschritte in einem Ablaufdiagramm. Ein Substrat, welches gleichzeitig als
25 Stromkollektor dient, erfährt unter Vakuumbedingungen in einer Plasmaatmosphäre eine Vorreinigung. Anschließend erfolgt der Silizium-Lagenaufbau und die Pre-Lithiierung

mittels Sputtern. Dabei wird sequentiell eine Si-/Li-Schicht aufgebracht, wobei die Lagen durch eine Blitzlampentemperung stabilisiert werden. Die Blitzlampentemperung ermöglicht einen gezielten Energieeintrag, mit dessen Hilfe der

5 Silizium-Lagenaufbau zu Lithiumsilizid dosiert und diffusionskontrolliert gesteuert werden kann; d. h. ist eine Sättigung erfolgt, endet die Reaktion zu Lithiumsilizid. Bevorzugte Prozessparameter bei der Blitzlampentemperung liegen für die Pulsdauer im Bereich von 0,3 bis 20ms, für

10 die Pulsenergie im Bereich von 0,3 bis 100J/cm² sowie ist eine Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C vorteilhaft. Die Schichten werden in verschiedenen Lagen solange aufgesputtert und mittels der Blitzlampentemperung stabilisiert, bis eine gewünschte Zieldicke erreicht ist.

15 Dieses Verfahren ist sehr einfach durchzuführen.

Figur 5 zeigt schematisch eine beispielhafte Anlage einer Rolle-zu-Rolle-Beschichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Für die Herstellung der Si-Elektrode als Anode 9 wird auf ein Metallsubstrat 2 eine

20 Siliziumschicht bzw. ein Si-Lagenaufbau aufgebracht. Von einer ersten Rolle am Bandstart 15 wird z. B. eine Kupferfolie durch die Anlage geführt. Auf diese wird im Wechsel eine funktionale Schicht, anschließend Lagen aus Silizium und Lithium gesputtert 16, 17 und einer

25 Kurzzeittemperung 18 mittels einer Blitzlampe unterzogen. Das Band kann jederzeit vor- und rückwärts durch die Anlage gefahren werden, um eine gewünschte Schichtstruktur aufzubringen. In die Kammern 16, 17, 21 können bis zu drei Quellen eingebaut werden, so dass sich bis zu je drei

30 verschiedene Materialien pro Kammer abscheiden lassen. Entsprechend könnte in jeder Kammer Lithium eingebracht werden. Wichtig ist allerdings die Einbettung in einen

Schichtstapel, damit kein Lithium an die Oberfläche gelangt. Anschließend wird durch thermisches Verdampfen 19 Silizium aufgebracht und durch eine Kurzzeittemperung, insbesondere Blitzlampentemperung, 20 eine kontrollierte Umwandlung in Lithiumsilizid bewirkt. Weitere Lagen können durch Sputtern 21 aufgebracht werden. Eine abschließende Behandlung in einem (reaktiven) Plasma 22 ist möglich sowie eine finale Kurzzeittemperung, insbesondere Blitzlampentemperung, 23 zur Finalisierung des Stapels. Das beschichtete Substrat wird 10 wieder auf eine Rolle aufgewickelt 24. Eine Kurzzeittemperung, insbesondere Blitzlampentemperung nach dem Aufbringen des Silizium-Lagenaufbaus kann u. a. die Bildung einer porösen Silizidmatrix ermöglichen, in der amorphes oder nanokristallines Silizium zusammen mit 15 Hohlräumen bzw. Poren auftritt. Eine Silizidmatrix ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

Figur 6 zeigt eine Anwendung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Si-Elektrode als Anode 9 in einer Li-S Batterie. Die gezielte Einbringung von Lithium in die 20 Silizium-Anode 9 bzw. die Pre-Lithiierung ermöglicht neue und innovative Zellkonzepte, für die bisher nur hochreaktives Lithium als Folie möglich schien. Speziell für ressourcenschonende Aufbauten von Li-S Batterien mit Schwefel als Kathodenmaterial wird die mit dem 25 erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Si-Anode als ideal angesehen. Schwefel hat als Kathodenmaterial die höchste bekannte Speicherdichte von Lithium mit bis zu 1600mAh/g. Sowohl Schwefel als auch Silizium sind als Ressource im Übermaß vorhanden, zusammen mit dem dosierten Einbringen von 30 Lithium stellt dieses Konzept den ressourcenschonendsten Einsatz einer wiederverwendbaren Lithium Batterie dar.

Das REM-SE Bild in Figur 7 zeigt eine Aktivschicht mit einer Schichtabfolge 25 von 3µm Silizium 26 unterbrochen von jeweils 100nm Kupfer 28 und 100nm Lithium 27. Die Materialien wurden mittels Sputtern in der in Figur 5

5 dargestellten Anlage abgeschieden.

Bezugszeichenliste

- | | | |
|----|----|--|
| | 1 | Lithium-Ionen-Batterie |
| 5 | 2 | Kollektor auf Anoden-Seite |
| | 3 | SEI-Solid-Electrolyte-Interphase |
| | 4 | Elektrolyt |
| | 5 | Separator |
| | 6 | Leitende Zwischenphase |
| 10 | 7 | Kathode, positive Elektrode |
| | 8 | Kollektor auf Kathodenseite |
| | 9 | Anode, negative Elektrode |
| | 10 | Lithiumfolie |
| | 11 | Lithium-Ionen |
| 15 | 12 | Rolle |
| | 13 | Widerstand |
| | 14 | Zellenspannung |
| | 15 | Bandstart |
| | 16 | Erstes Sputtern, Sputterm modul |
| 20 | 17 | Zweites Sputtern, Sputterm modul |
| | 18 | Erste Blitzlampentemperung, Kurzzeittemperung |
| | 19 | Thermisches Verdampfen |
| | 20 | Zweite Blitzlampentemperung, Kurzzeittemperung |
| | 21 | Drittes Sputtern, Sputterm modul |
| 25 | 22 | Plasmareinigung |
| | 23 | Dritte Blitzlampentemperung, Kurzzeittemperung |
| | 24 | Bandende |
| | 25 | Silizium-Lagenaufbau |
| | 26 | Silizium |
| 30 | 27 | Lithium |
| | 28 | Kupfer |

**Verfahren zur Herstellung einer Silizium- Elektrode als
Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie**

Patentansprüche

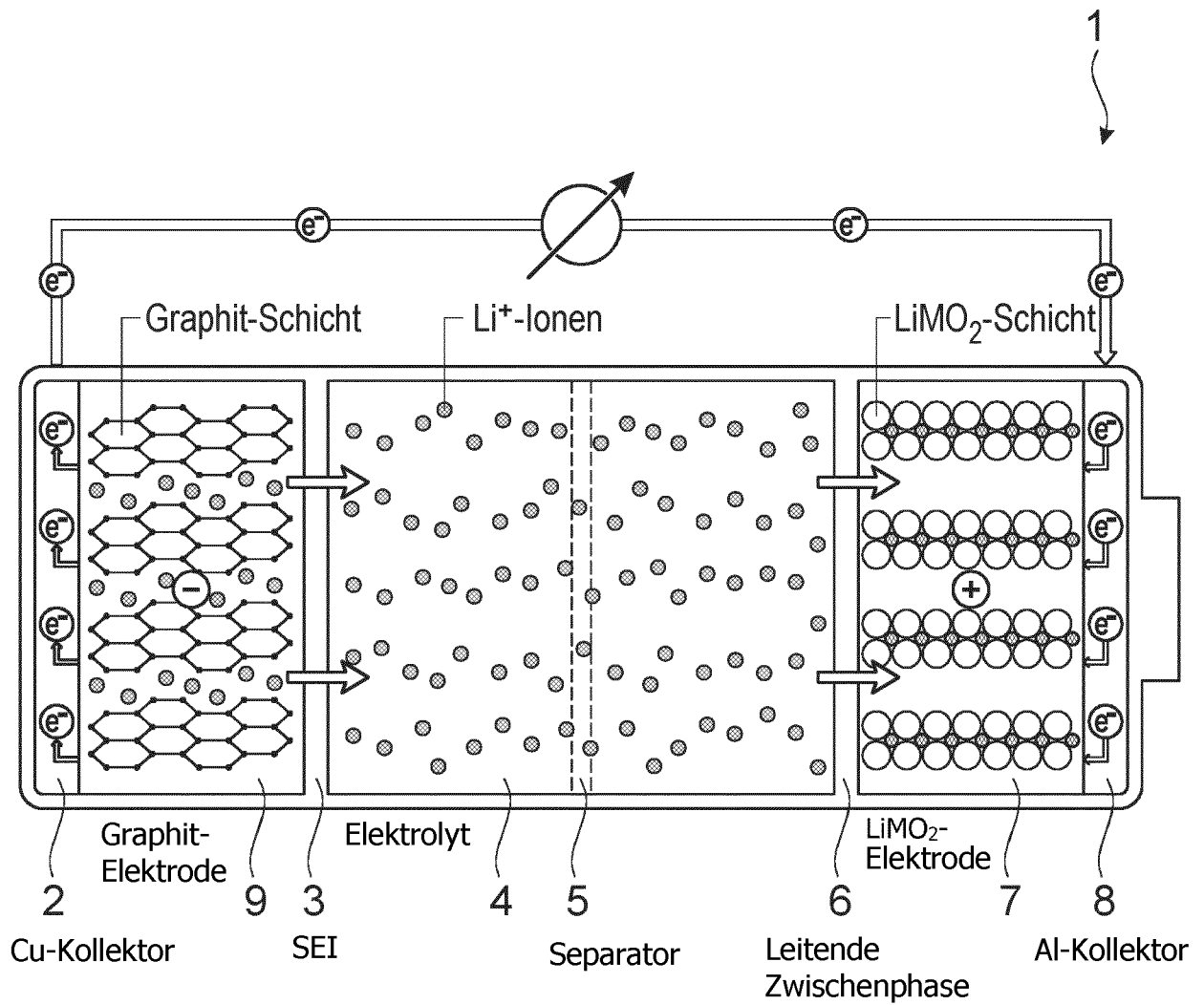
1. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als
5 Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie, bei dem ein
Silizium-Lagenaufbau auf ein Trägersubstrat aufgebracht
wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die
Silizium-Elektrode einer Pre-Lithiierung unterzogen
wird, indem Lithium durch einen Prozess in den
10 Silizium-Lagenaufbau eingebracht wird, dass eine
Schutzschicht aufgebracht wird und dass das
eingebrachte Lithium durch eine anschließende
Kurzzeittemperung mit einem gezielten Energieeintrag
einer Reaktion mit dem Silizium-Lagenaufbau zu
15 Lithiumsilizid dosiert und diffusionskontrolliert
unterzogen wird.
2. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als
Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Lithium
20 in einem trockenen Prozess in den Silizium-Lagenaufbau
eingebracht wird.
3. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als
Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Lithium
25 durch Sputtern kontrolliert in den Silizium-Lagenaufbau
eingebracht wird.
4. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als
Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Lithium

durch thermisches Verdampfen kontrolliert in den Silizium-Lagenaufbau eingebracht wird.

5. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1,
5 dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium durch thermisch unterstütztes Walzen in den Silizium-Lagenaufbau eingebracht wird.
6. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium durch eine Lithiumschmelzabscheidung unter Vakuum oder in einer Inertgas-Atmosphäre in den Silizium-Lagenstapel eingebracht wird.
7. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als
15 Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium separat als einzelne Schicht eingebracht wird.
8. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als
20 Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium als Mischschicht, insbesondere aus Lithium und Silizium eingebracht wird.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht aus Silizium oder Kohlenstoff oder Kupfer abgeschieden wird.

10. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht zusätzlich aus einer oder mehreren Lagen einer künstlichen Solid Electrolyte Interphase, SEI, gebildet wird, die in einem Vakuum- oder Inertgasprozess abgeschieden wird.
11. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die künstliche SEI aus Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 und / oder LiOH gebildet wird.
12. Verwendung des Verfahrens zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Batterie gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 in Batterie-Zellen, bei denen das Lithium abweichend von der Kathode in die Batterie-Zelle zugefügt wird.
13. Verwendung des Verfahrens zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Batterie gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 für den Aufbau einer Lithium-Schwefel-Batterie, mit Schwefel als Kathodenmaterial.
14. Verwendung des Verfahrens zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für eine Lithium-Batterie gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 für den Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie mit einer Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid, NMC, einer Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid, NCA, oder Lithium-Eisenphosphat, LFP, -Kathode.

1 / 7



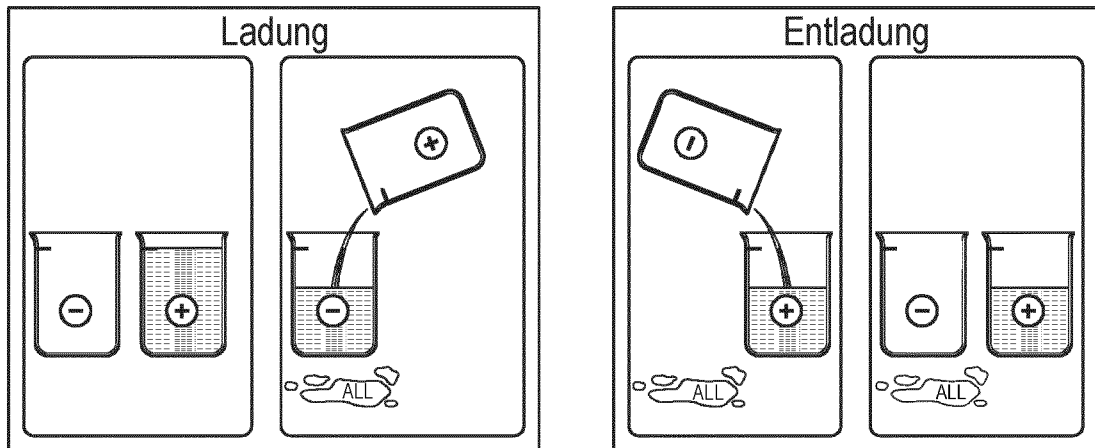
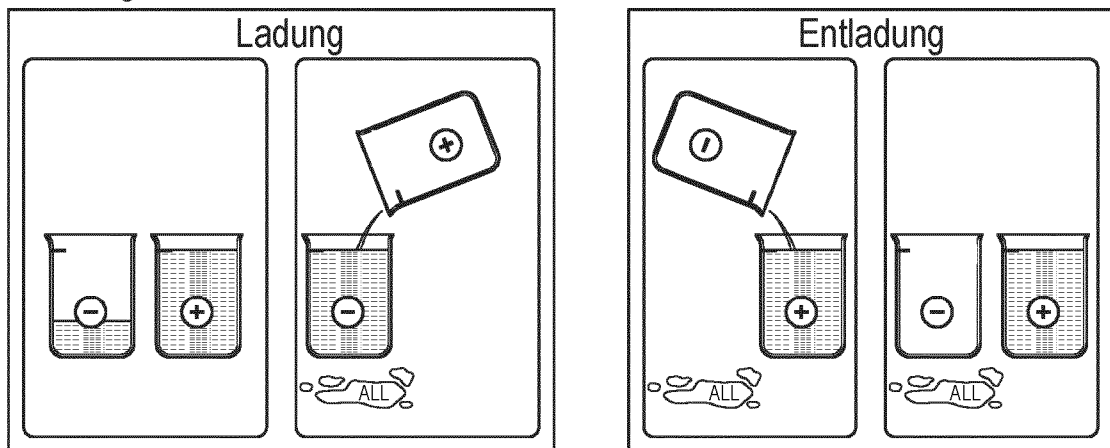
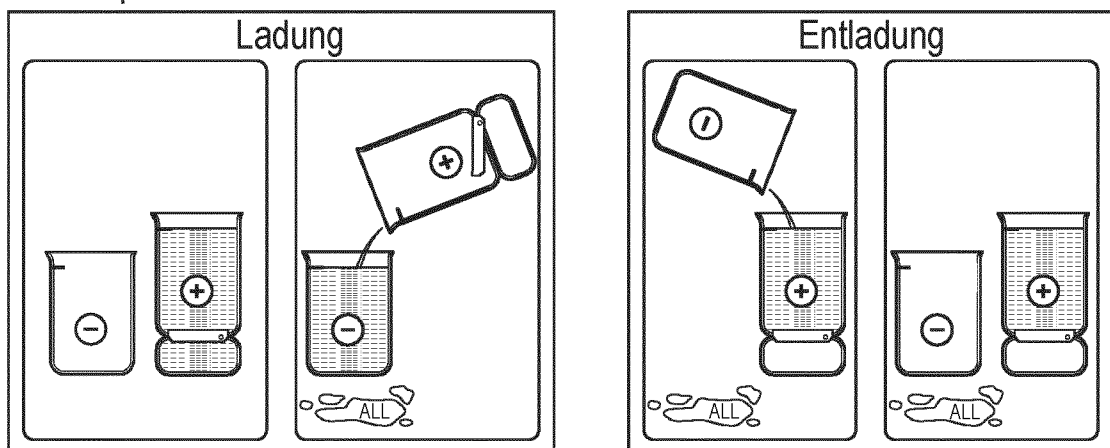
<https://www.dke.de/resource/blob/933404/dd44d15918ce4d4aefc363a4ef1490e1/kompodium-li-io-batterien-2021-de-data.pdf> - 2022-01-20

Fig. 1

2 / 7

Einfluss der Pre-Lithiierung auf den 1. Zyklus einer LIB

a) ohne Pre-Lithiierung

b) mit Pre-Lithiierung
der negativen Elektrodec) Pre-Lithiierung mit Hilfe
der positiven Elektrode

F. Holtstiege et al. Pre-Lithiation Strategies for Rechargeable Energy Storage Technologies: Concepts, Promises and Challenges. Batteries. 2018; 4(1):4.
<https://doi.org/10.3390/batteries4010004>

Fig. 2

3 / 7

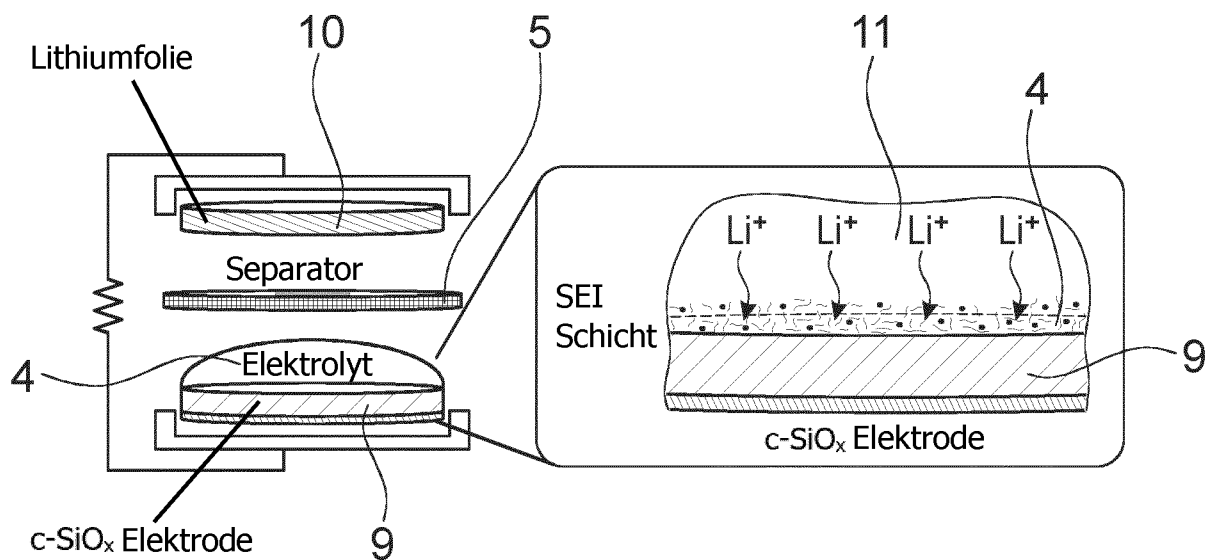


Fig. 3a

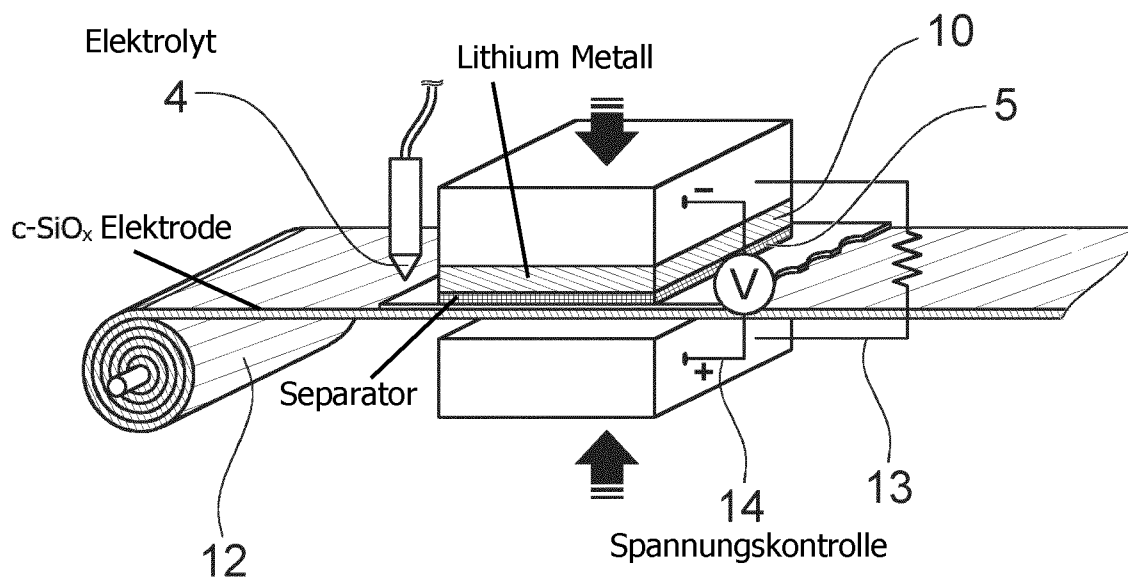


Fig. 3b

Kim et al. Nano Letters 2016 16 (1), 282-288
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03776>

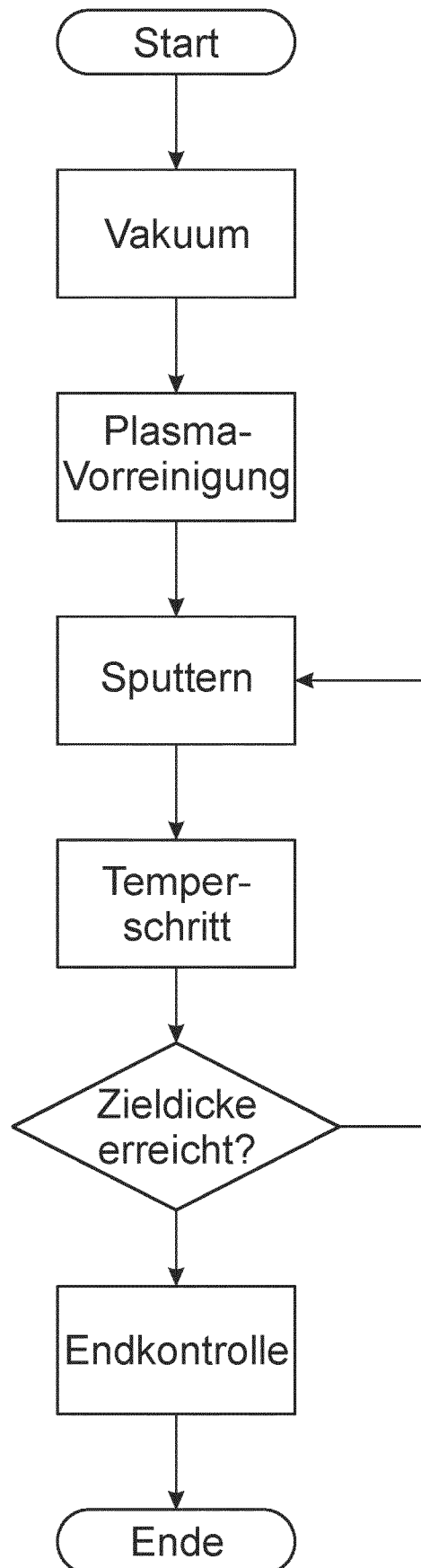
4 / 7

Fig. 4

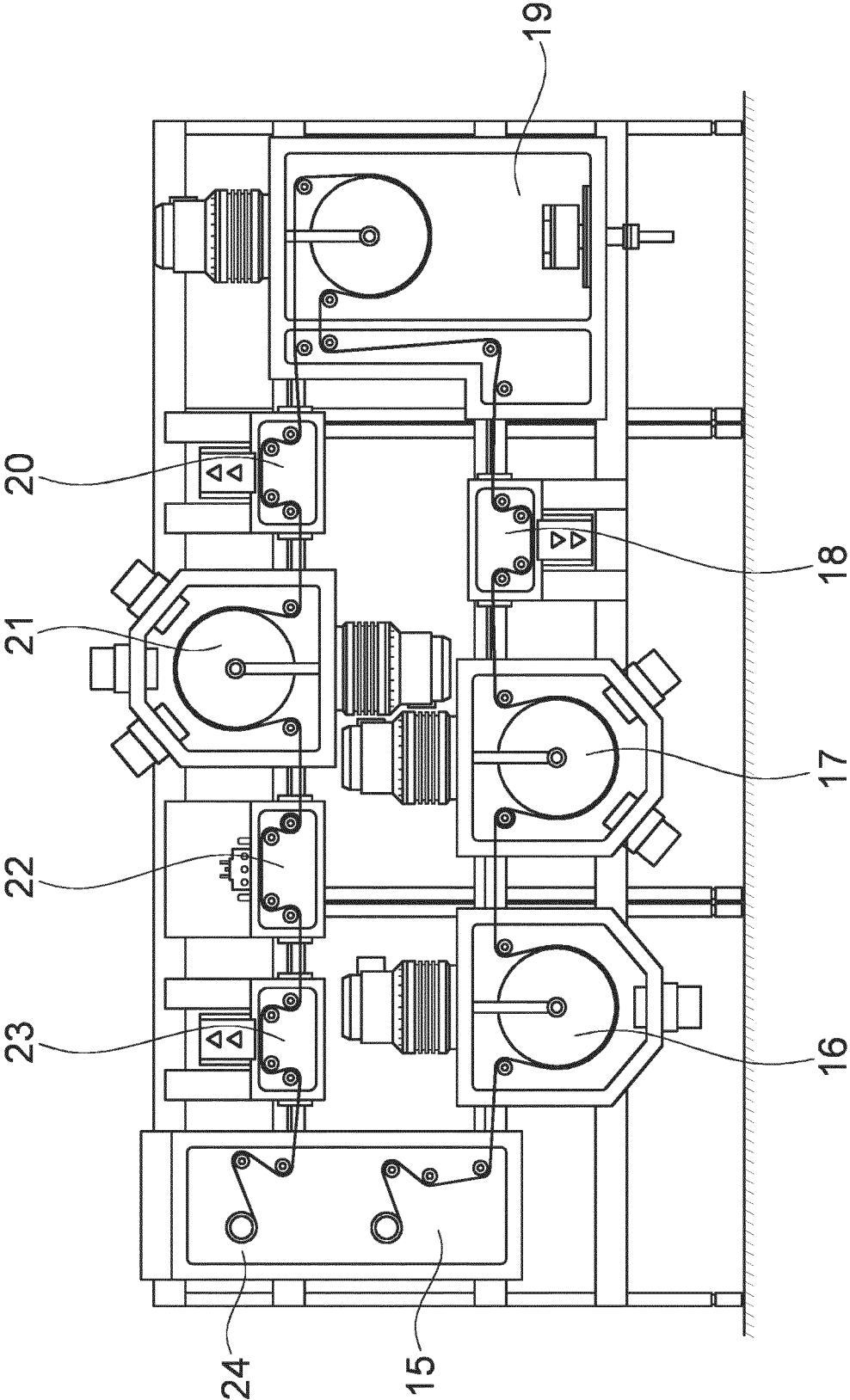
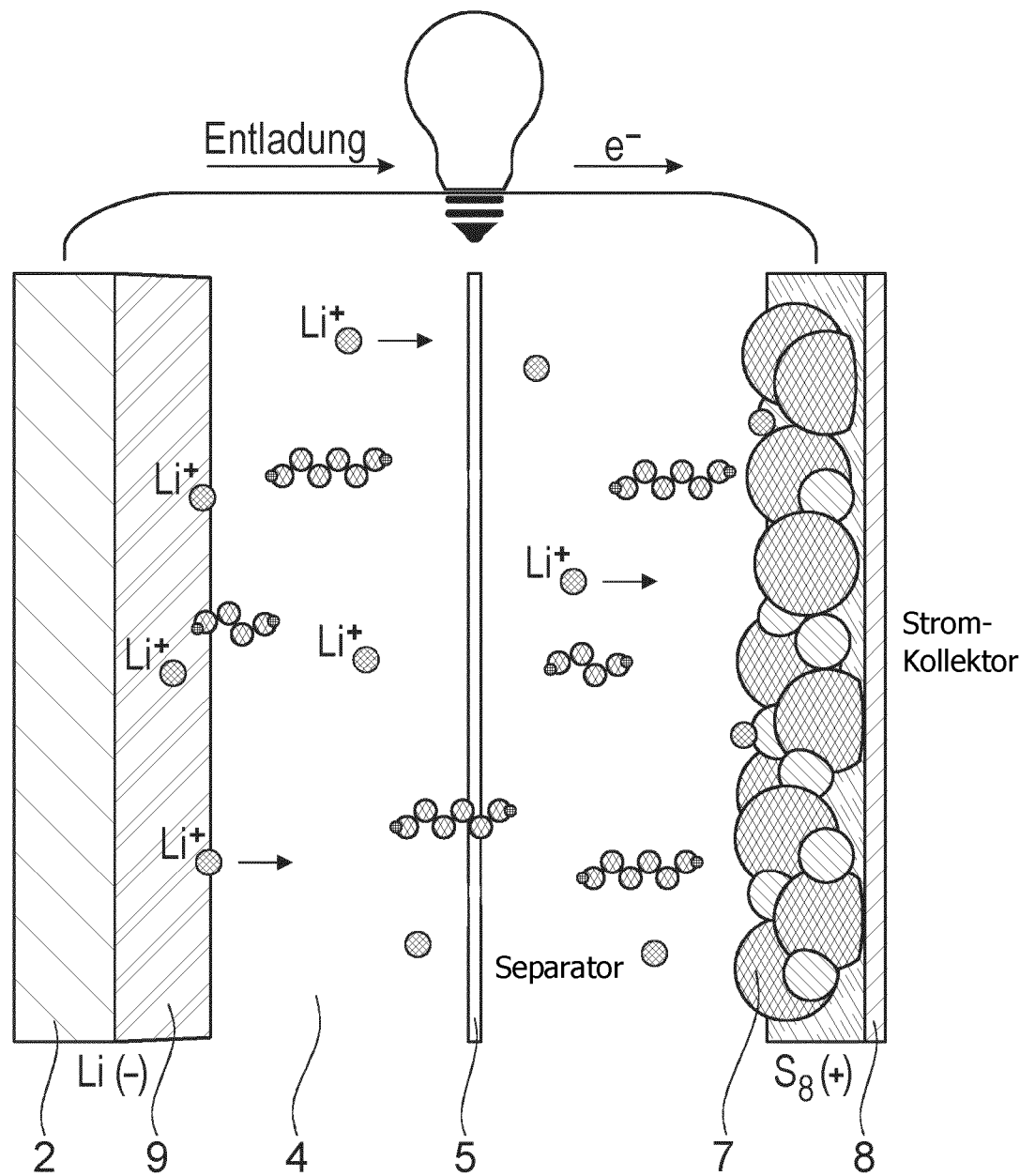


Fig. 5

6 / 7



<https://de.wikipedia.org/wiki/Lithium-Schwefel-Akkumulator>

Fig. 6

7 / 7

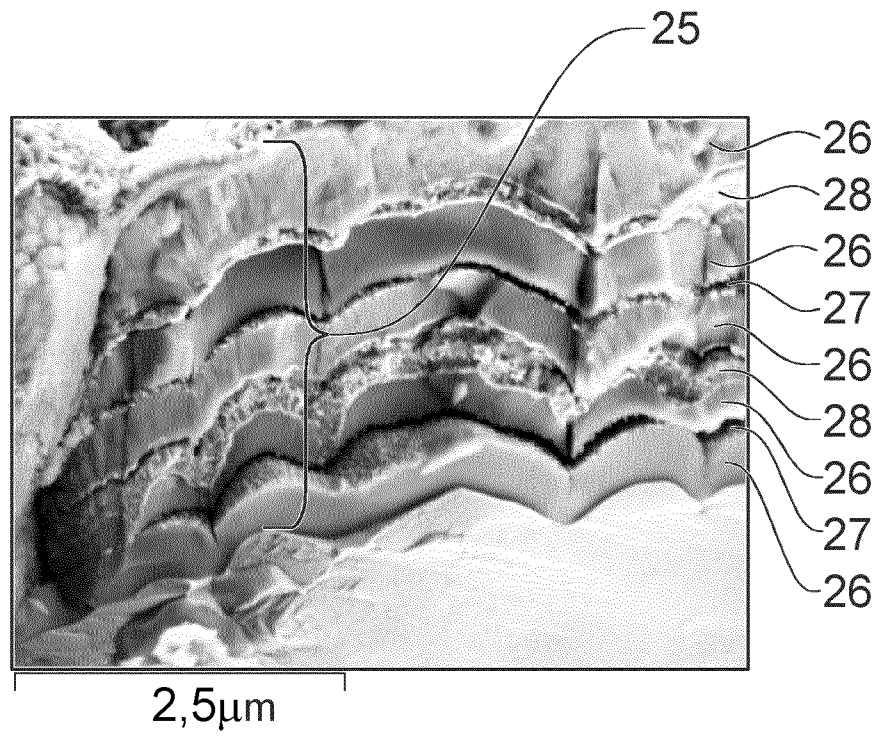


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/072293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/1395**(2010.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i; **H01M 10/058**(2010.01)i; **H01M 10/42**(2006.01)i

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	CN 112563458 A (SHANGHAI NAT ENGINEERING RES CENTER NANOTECHNOLOGY CO LTD) 26 March 2021 (2021-03-26)	1, 12
A	figure 1, with paragraphs [0020]-[0027], claim 5	2-11, 13, 14
X	US 2021175495 A1 (COLLINS JOHN [US] ET AL) 10 June 2021 (2021-06-10)	1, 6, 12
	figures 4b and 4c, with paragraphs [0040]-[0042]	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

17 November 2022

Date of mailing of the international search report

24 November 2022

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Radeck, Stephanie

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/072293

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	112563458	A	26 March 2021	NONE	
US	2021175495	A1	10 June 2021	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M4/1395 H01M10/0525 H01M10/058 H01M10/42 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	CN 112 563 458 A (SHANGHAI NAT ENGINEERING RES CENTER NANOTECHNOLOGY CO LTD)	1, 12
A	26. März 2021 (2021-03-26) Fig. 1 mit [0020-7], Anspruch 5	2-11, 13, 14

X	US 2021/175495 A1 (COLLINS JOHN [US] ET AL) 10. Juni 2021 (2021-06-10) Fig. 4b, c mit [0040-2]	1, 6, 12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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
17. November 2022		24/11/2022
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Radeck, Stephanie

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/072293

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 112563458	A	26-03-2021	KEINE

US 2021175495	A1	10-06-2021	KEINE
