(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
26. Juli 2012 (26.07.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/097969 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 31/02 (2006.01) *C01B 33/027* (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/000152

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Januar 2012 (16.01.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 008 814.8
19. Januar 2011 (19.01.2011) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **VOLKSWAGEN AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 38436 Wolfsburg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HERRMANN, Mirko** [DE/DE]; Zum Wohlt 9, 38446 Wolfsburg (DE).

(74) Anwalt: **Volkswagen AG**; Brieffach 1770, 38436 Wolfsburg (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, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING A CARBON CARRIER HAVING NANOSCALE SILICON PARTICLES SITUATED ON THE SURFACE, AND ALSO A CORRESPONDING CARBON CARRIER

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EINEM KOHLENSTOFFTRÄGER MIT AUF DER ÖBERFLÄCHE BEFINDLICHEN NANOSKALIGEN SILICIUMPARTIKELN SOWIE EIN ENTSPRECHENDER KOHLENSTOFFTRÄGER

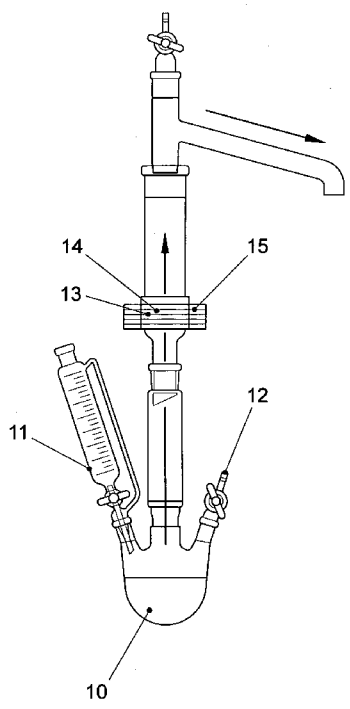


FIG. 1

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for producing a carbon carrier having nanoscale silicon particles situated on the surface, and also a carbon carrier having silicon particles that are situated on the surface and have an average particle size from 1 nm to 20 nm. It is provided that in the method, a silicon precursor in an inert carrier gas is brought into contact with the carbon carrier, wherein the carbon carrier is heated using an inductive or capacitative energy input and as a result the silicon particles are deposited.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von einem Kohlenstoffträger mit auf der Oberfläche befindlichen nanoskaligen Siliciumpartikeln sowie einen Kohlenstoffträger mit auf der Oberfläche befindlichen Siliciumpartikeln mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1 nm bis 20 nm. Es ist vorgesehen, dass bei dem Verfahren ein Siliciumprecursor in einem inerten Trägergas mit dem Kohlenstoffträger in Kontakt gebracht wird, wobei der Kohlenstoffträger mittels eines induktiven oder kapazitiven Energieeintrags erwärmt wird und dadurch eine Abscheidung der Siliciumpartikel erfolgt.

WO 2012/097969 A1

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).

Veröffentlicht:

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

Beschreibung

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EINEM KOHLENSTOFFTRÄGER MIT AUF DER ÖBERFLÄCHE BEFINDLICHEN NANOSKALIGEN SILICIUMPARTIKELN SOWIE EIN ENTSPRECHENDER KOHLENSTOFFTRÄGER

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von einem Kohlenstoffträger mit auf der Oberfläche befindlichen nanoskaligen Siliciumpartikeln sowie einen Kohlenstoffträger mit darauf abgeschiedenem Silicium.

Lithium-Eisenphosphat-Akkumulatoren ($LiFePO_4$) liefern sehr hohe Entladeströme, wobei eine Dauerlast von 35 c und eine Spitzenlast von 100 c möglich sind. [„c" steht hier nicht für die SI-Einheit Coulomb „C" = A·s, sondern ist ein relatives Maß für die Akkumulator Belastung. Die Stromstärke (in A) ist gleich c-Wert mal Kapazität des Akkumulators (in A·h). Bei einem Akkumulator mit einer Kapazität von 5 A·h und einer Last von 20 c beträgt die Stromstärke also 100 A.] Im Gegensatz zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Zellen scheidet sich bei Überladung kein metallisches Lithium (Li) ab und es wird kein Sauerstoff freigesetzt, wie dies bei konventionellen Lithium-Ionen-Akkumulatoren der Fall ist. Die Lithium-Abscheidung und Sauerstoff führt bei älteren Typen von Lithium-Ionen-Akkumulatoren zum so genannten thermischen Durchgehen, das unter ungünstigen Bedingungen sogar zur Explosion der Zelle führen kann. Beim Lithium-Eisenphosphat-Akkumulator ist dies nicht möglich.

Das Lithium wird als Lithium-Eisen-Phosphat auf der Kathodenseite der Akkumulatorzelle gespeichert. Bei Entladung der Zelle wandern die entstehenden Lithium-Ionen (Li^+) zur Anodenseite und lagern sich dort ein. Dies erfolgt je nach Aufbau des Akkumulators zwischen Kohlenstoffschichten (zum Beispiel Graphen) und/oder in feinem Siliciumpulver mit einer Partikelgröße im Nano- bis Mikrometer-Bereich.

Es wird bevorzugt ultrafeines Siliciumpulver, d. h. mit Partikelgrößen im Bereich von 1 bis 100 nm, verwendet. Dieses reine und ultrafeine Siliciumpulver wird durch thermische Zersetzung von Silanen in einem Röhrenofen unter Schutzgas hergestellt. Die Erwärmung der Silane erfolgt zum einen über die Erwärmung der Reaktoraußenflächen (Mantelofen) oder über Mikrowellenstrahlung, die die Silane erwärmt (DE 103 53 995 A1 und DE 103 53 996 A1).

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Die Interkalation (Einlagerung) von Li^+ in Kohlenstoff hat eine höhere Geschwindigkeit im Vergleich zum Silicium. Deswegen wird für die Anodenseite bevorzugt ein Komposit aus Kohlenstoff oder Graphit mit feinem Siliciumpulver verwendet. Dabei dient der Kohlenstoff als elektrischer Leiter und als schneller Zwischenspeicher von Li^+. Das Silicium dient dazu, den größten Teil des Li^+ einzulagern, dieser Vorgang verläuft im Vergleich zu der Einlagerung in den Graphenschichen langsamer. Bei der Einlagerung von Li^+ in Silicium erhöht sich das Volumen der Siliciumpartikel um das Zwei- bis Dreifache. Die ständige starke Volumenänderung der Siliciumpartikel führt zu großen Strukturveränderungen in der Anode, wodurch der Akkumulator auf Dauer geschädigt werden kann.

In einem Artikel von Magasinki et al. ("High-performance lithium-ion anodes using a hierachical bottum-up approach", Nature Materials 9, 353-358 (2010), doi: 10.1038/nmat 2725) wird eine chemische Gasphasenabscheidung CVD (engl. chemical vapour deposition) von Silicium auf einen Kohlenstoffträger beschrieben. Hierbei werden jedoch nur relativ große Siliciumpartikel und insbesondere auch nur große mit Silicium versehene Kohlenstoffpartikel erhalten, die zwar das Problem der Volumenschwankungen ausgleichen sollen, für eine Anwendung in Akkumulatorzellen jedoch schlecht geeignet sind. Zudem werden bei dieser Methode lange Reaktionszeiten (> 1 h) und niedrige Drücke (< 50 mbar) benötigt, die das Verfahren für eine industrielle Anwendung ungeeignet machen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Abscheidung von Silicium auf einem Kohlenstoffträger zu schaffen, der insbesondere für eine Anwendung in Akkumulatorzellen geeignet ist.

Es ist auch Aufgabe der Erfindung, einen Kohlenstoffträger mit darauf abgeschiedenem nanoskaligen Silicium bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch einen Kohlenstoffträger mit darauf abgeschiedenem nanoskaligen Silicium mit den Merkmalen des Anspruchs 13 sowie mit den Merkmalen des Anspruchs 15 gelöst.

Es wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Abscheidung von nanoskaligem Silicium, d.h. von Silicium mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1 nm bis 100 nm, auf einem Kohlenstoffträger bereitgestellt, bei dem ein Silicium-Precursor in einem inerten Trägergas mit dem Kohlenstoffträger in Kontakt gebracht wird, wobei der Kohlenstoffträger mittels eines induktiven oder kapazitiven Energieeintrags erwärmt wird und dadurch eine Freisetzung von

hochreaktivem und fein verteiltem Silicium erfolgt. Die Siliciumpartikel zeigen eine deutliche Anhaftung auf dem Kohlenstoffträger, so dass diese als Schicht vorliegen.

Erfindungsgemäß wird auch ein Kohlenstoffträger mit darauf abgeschiedenem Silicium bereitgestellt, das eine durchschnittliche Partikelgröße von 1 nm bis 20 nm aufweist und vorzugsweise durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt ist. Die nachfolgenden Ausführungen hinsichtlich des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten entsprechend auch für den Kohlenstoffträger mit nanoskaligen Siliciumpartikeln.

Unter Kohlenstoffträger wird im Rahmen der Erfindung Kohlenstoff verstanden, der als Träger für nanoskaliges Silicium dient.

Der erfindungsgemäße Kohlenstoffträger mit nanoskaligen Siliciumpartikeln hat viele Vorteile. Zum einen weist der als Kohlenstoffträger fungierende Kohlenstoff vorzugsweise eine poröse, schwammartige Kohlenstoffschicht auf, die beim Einsatz des Kohlenstoffträgers auf der Anodenseite einer Akkumulatorzelle eine starke Volumenausdehnung der Siliciumpartikel zumindest zum Teil kompensiert. Aufgrund der hohen Porosität des Kohlenstoffträgers füllen bei der Interkalation von Li^+ in Silicium die ausgedehnten Metallpartikel die Porenräume aus, somit bleibt die Kohlenstoffschicht auf der Anodenseite annähernd erhalten. Zum anderen dient der Kohlenstoffträger zugleich als elektrischer Leiter, der die Siliciumpartikel elektrisch anbindet. Der Kohlenstoffträger fungiert zusätzlich als schneller Zwischenspeicher von Li^+. Aufgrund der nachstehend genannten Partikelgrößen von Silicium und Kohlenstoff ist der erfindungsgemäße Kohlenstoffträger gut für die Anwendung in Akkumulatoren geeignet.

Da durch die induktive oder kapazitive Erwärmung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Temperatur lediglich an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers selber erhöht wird, reagiert der Silicium-Precursor erst, wenn der Kohlenstoffträger kontaktiert wird. Dadurch kann das bei der Reaktion freigesetzte Silicium mit sehr hoher Ausbeute als Schicht, die aus einzelnen nanoskaligen Partikeln besteht, abgeschieden werden und der nicht umgesetzte Silicium-Precursor gegebenenfalls erneut verwendet werden.

Dabei kann die induktive oder kapazitive Erwärmung konstant oder vorzugsweise pulsweise geregelt werden, so dass vorteilhafterweise die Energiezufuhr einfach und sehr genau geregelt werden kann.

Für die Abscheidung der nanoskaligen Siliciumpartikel wird vorzugsweise eine gepulste induktive Energiezuführung für die Induktionsspule verwendet, dabei besitzt die gepulste Energiezuführung bevorzugt eine Pulsfrequenz (Pulsrate der Amplitude) von 1 Millihertz bis 10 Kilohertz und eine Pulsweite von $Pulszeit_{ein}$ 0,1 Millisekunden bis 1000 Sekunden und $Pulszeit_{aus}$ 0,1 Millisekunden bis 1000 Sekunden. Des Weiteren kann die Pulsform der Amplitude bevorzugt sinus-, rechteck- oder dreieckförmig sein.

Das Trägermaterial wird verfahrensgemäß vorzugsweise auf eine Temperatur von 200 bis 950 °C, insbesondere 250 bis 500 °C erwärmt. Bei diesen Temperaturen findet als Nebenreaktion eine nur sehr geringe Bildung von Siliciumcarbid statt, die in diesem Umfang jedoch vorteilhaft ist, da dadurch eine verbesserte Fixierung der Siliciumpartikel auf dem Kohlenstoffträger erzielt wird.

Als Kohlenstoff, der im Rahmen der Erfindung als Kohlenstoffträger dient bzw. bezeichnet wird, können handelsübliche Kohlenstoffsorten wie Vulkan XC72, Carbon black, Ketjen black, high surface area activated carbon (HSAC) sowie diverse Graphitsorten, Graphen oder Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nano tubes, CNT) verwendet werden, wobei turbostratische Kohlenstoffe und Kohlenstoffe mit einer Partikelgröße von 1 nm bis 12 µm bevorzugt sind.

Als Kohlenstoffträger besonders bevorzugt wird

- Graphit mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 2 bis 10 µm, insbesondere von 2,5 bis 7 µm und besonders bevorzugt von 3 bis 5 µm, und einer Oberfläche von 5 bis 30 m^2/g, insbesondere von 10 bis 27 m^2/g und besonders bevorzugt von 15 bis 25 m^2/g,
- Leitruß mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1 bis 5 µm, insbesondere von 1 bis 3 µm und besonders bevorzugt von 1 bis 2 µm, und einer Oberfläche von 30 bis 80 m^2/g, insbesondere von 40 bis 70 m^2/g und besonders bevorzugt von 50 bis 65 m^2/g, sowie
- Hochoberflächenkohlenstoff mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1 bis 500 nm, insbesondere von 30 bis 300 nm und besonders bevorzugt von 30 bis 150 nm, und einer Oberfläche von 80 bis 1200 m^2/g, insbesondere von 200 bis 1000 m^2/g und besonders bevorzugt von 300 bis 900 m^2/g.

Die hier angegebenen bevorzugten Bereiche gelten auch für andere Kohlenstoffe mit gleichen Partikelgrößen und/oder Oberflächen.

Als Silicium-Precursor eignen sich insbesondere zum einen Siliane wie z. B. Monosilan SiH_4, Disilan Si_2H_6 oder Polysilane mit der Formel $-[SiH_2]_n-$ mit $n > 8$, und zum anderen zyklische

Silane wie Cyclotrisilan Si_3H_6, Cyclotetrasilan Si_4H_8, Cyclopentasilan Si_5H_{10} oder Cyclohexasilan Si_6H_{12}, und zum anderen Halogenderivate von Silanen wie z. B. Monochlorsilan (SiH_3Cl), Dichlorsilan (SiH_2Cl_2), Trichlorsilan ($SiHCl_3$) oder Tetrachlorsilan ($SiCl_4$), und organische Siliciumverbindungen wie beispielsweise Silicium-Alkoholate (Tetraethoxysilan oder Tetramethoxysilan) oder Silicium-Ester (Siliciumformiat oder Siliciumacetat).

Über das inerte Trägergas, z. B. Stickstoff, Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und/oder deren Gemische, wird der Silicium-Precursor verdünnt, wobei über das Mischungsverhältnis die Größe und damit auch die Oberfläche der abgeschiedenen Siliciumpartikel gesteuert wird, da die Verdünnung des Silicium-Precursor eine Agglomeration zu größeren Siliciumpartikeln oder zu Siliciumschichten verhindert.

Bevorzugt ist dabei eine durchschnittliche Partikelgröße der Siliciumpartikel von 1 bis 10 nm, besonders bevorzugt von 2 bis 8 nm und am meisten bevorzugt von 3 bis 7 nm. Die Oberfläche der Siliciumpartikel liegt insbesondere im Bereich von 20 bis 1000 m^2/g, bevorzugt im Bereich von 30 bis 750 m^2/g und besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 500 m^2/g.

Bei einer Verwendung von Silan als Silicium-Precursor und Argon als Trägergas beträgt der Silananteil 0,5 bis 60 %, bevorzugt 5 bis 50 % und besonders bevorzugt 10 bis 30 %.

Das Verfahren wird vorzugsweise bei einem Gasdruck von 0,1 bis 5 bar, bevorzugt von 0,3 bis 3 bar, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 bar durchgeführt.

Zur Durchführung des Verfahrens werden übliche Reaktoren bzw. Reaktortypen verwendet, vorzugsweise Festbett- und Wirbelschichtreaktoren. Dabei spart die induktive oder kapazitive Erwärmung Energie, da nicht der gesamte Reaktorraum auf Temperatur gebracht und diese gehalten werden muss. Dadurch wird zudem die Standzeit des Reaktors sowie die Reaktionsdauer reduziert.

Bei einer gepulsten Erwärmung des Trägermaterials und der Verwendung von Festbett- oder Wirbelschichtreaktoren verkürzt sich die Reaktionszeit deutlich auf < 1 h, des Weiteren kann die Reaktion bei höheren Drücken (> 100 mbar bis 5 bar) durchgeführt werden.

Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den übrigen, in den Unteransprüchen genannten Merkmalen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer Figur und von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 in einer schematischen Darstellung einen beispielhaften Aufbau im Labormaßstab zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Der Aufbau gemäß Fig. 1 weist einen Dreihalskolben 10 als Reaktor auf, in dem Tetraethoxysilan oder Tetrachlorsilan in Ethylengykol oder Ethanol vorgelegt ist. Über einen Tropftrichter 11 wird ein starkes Hydrierungsmittel wie $NaBH_4$ oder $LiAlH_4$ zugesetzt, wobei unter Schutzgas, das auch als Trägergas fungiert, gearbeitet wird, welches über einen Gashahn 12 eingeleitet wird. Das durch das Hydrierungsmittel freigesetzte Silan wird durch das Trägergas zu einer Umkehrfritte 13 transportiert, die ebenfalls als Reaktor dient und auf der Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffträger 14 angeordnet ist. Der Bereich der Umkehrfritte 13, in der der Kohlenstoff 14 befindlich ist, ist von einer Induktionsspule 15 umgeben, die den Kohlenstoff an seiner Oberfläche induktiv erwärmt, so dass das mit dem Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffträger in Kontakt tretende Silan reagiert und sich Siliciumpartikel auf der Oberfläche des Kohlenstoffs bzw. Kohlenstoffträgers abscheiden. Unverbrauchtes Silan kann mittels einer nachgeordneten, hier jedoch nicht zeichnerisch dargestellten Kühlfalle aufgefangen werden.

Abweichend vom beschriebenen Aufbau kann auch handelsübliches Silan aus Gasflaschen verwendet werden, das in dieser Form dem Schutz- bzw. Trägergas in definierten Anteilen zugemischt werden kann. Zudem kann auch unter Vakuum gearbeitet werden, um eine bessere Steuerung der Abscheidung des Siliciums zu ermöglichen.

Es werden nachstehende Versuchsreihen mit handelsüblichem Silan durchgeführt, wobei jeweils 2 g eines Kohlenstoffs, im Rahmen der Erfindung auch als Kohlenstoffträger bezeichnet, in einer 500 ml Umkehrfritte vorgelegt werden. Der an die geänderten Versuchsbedingungen angepasste Aufbau gemäß Fig. 1 wird 3x evakuiert, dazu wird für 10 min ein Vakuum von etwa 30 mbar angelegt. Anschließend wird der Aufbau jeweils mit Argon beschickt. Nach dem dritten Mal Vakuumziehen wird die Apparatur nicht mehr mit reinem Argon, sondern mit einem Gemisch aus Silan und Argon beschickt. Nach Abschluss der Abscheidung wird die Glasapparatur ausgiebig mit Argon gespült.

Als Kohlenstoff wird verwendet:

- Graphit mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 3 bis 5 µm und einer Oberfläche von 15 bis 25 m²/g,
- Leitruß mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1 bis 2 µm und einer Oberfläche von 50 bis 65 m²/g, sowie
- Hochoberflächenkohlenstoff mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 30 bis 150 nm und einer Oberfläche von 300 bis 900 m²/g.

Als Gasgemische aus Silan und Argon werden verwendet:

- 10 % Silan und 90 % Argon,
- 20 % Silan und 80 % Argon, und
- 30 % Silan und 70 % Argon.

Die Gasgemische werden jeweils mit einem Druck von etwa 1,05 bis 1,2 bar in die Apparatur eingeleitet.

Für die Versuchsreihen wird jede Art des Kohlenstoffs mit jeweils allen Gasgemischen kombiniert. Mit jeder Kombination werden vier Prozeduren, bei der der Kohlenstoff selektiv mittels gepulster Mikrowellenbestrahlung erwärmt wird, durchgeführt:

- Das Gasgemisch hat ein Volumenstrom von 1 L min^{-1}. Die kapazitive Erwärmung erfolgt 1 min lang mit einer Leistung von 400 W.
- Das Gasgemisch hat ein Volumenstrom von 1 L min^{-1}. Die kapazitive Erwärmung erfolgt 1 min lang mit einer Leistung von 800 W.
- Das Gasgemisch hat ein Volumenstrom von 10 L min^{-1}. Die kapazitive Erwärmung erfolgt 1 min lang mit einer Leistung von 400 W.
- Das Gasgemisch hat ein Volumenstrom von 10 L min^{-1}. Die kapazitive Erwärmung erfolgt 1 min lang mit einer Leistung von 800 W.

Bei sämtlichen durchgeführten erfindungsgemäßen Versuchen werden Kohlenstoffträger mit auf der Oberfläche abgeschiedenen nanoskaligen Siliciumpartikeln erhalten.

Bezugszeichenliste

10 Dreihalskolben
11 Tropftrichter
12 Gashahn
13 Umkehrfritte
14 Kohlenstoffträger
15 Induktionsspule

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von einem Kohlenstoffträger mit auf der Oberfläche befindlichen nanoskaligen Siliciumpartikeln, **dadurch gekennzeichnet,** dass ein Siliciumprecursor in einem inerten Trägergas mit dem Kohlenstoffträger in Kontakt gebracht wird, wobei der Kohlenstoffträger mittels eines induktiven oder kapazitiven Energieeintrags erwärmt wird und dadurch eine Abscheidung der Siliciumpartikel erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Energieeintrag gepulst erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Kohlenstoffträger auf eine Temperatur von 200 bis 950 °C erwärmt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** dass als Silicium-Precursor Siliane, Polysilane, zyklische Silane, Halogenderivate von Silanen oder organische Siliciumverbindungen verwendet werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Kohlenstoffträger aus folgender Gruppe ausgewählt ist: Vulkan XC72, Carbon black, Ketjen black, high surface area activated carbon (HSAC), Graphit, Graphen und Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nano tubes, CNT), oder Gemische daraus.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Kohlenstoffträger ein turbostratischer Kohlenstoff ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Kohlenstoffträger eine durchschnittliche Partikelgröße von 1 nm bis 12 µm aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kohlenstoffträger zumindest bereichsweise eine poröse Struktur aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet,** dass als Inertgas Stickstoff, Helium, Neon, Argon, Krypton und/oder Xenon verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Anteil des Silicium-Precursors 0,5 bis 60 % beträgt

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Verfahren bei einem Gasdruck von 0,1 bis 5 bar ausgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Verfahren in einem Festbett- oder Wirbelschichtreaktor ausgeführt wird.

13. Kohlenstoffträger mit auf der Oberfläche befindlichen Siliciumpartikeln, **dadurch gekennzeichnet,** dass die durchschnittliche Partikelgröße der Siliciumpartikel 1 nm bis 20 nm beträgt.

14. Kohlenstoffträger nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Kohlenstoffträger nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt wurde.

15. Kohlenstoffträger mit auf der Oberfläche befindlichen Siliciumpartikeln, **dadurch gekennzeichnet,** dass der Kohlenstoffträger nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt wurde.

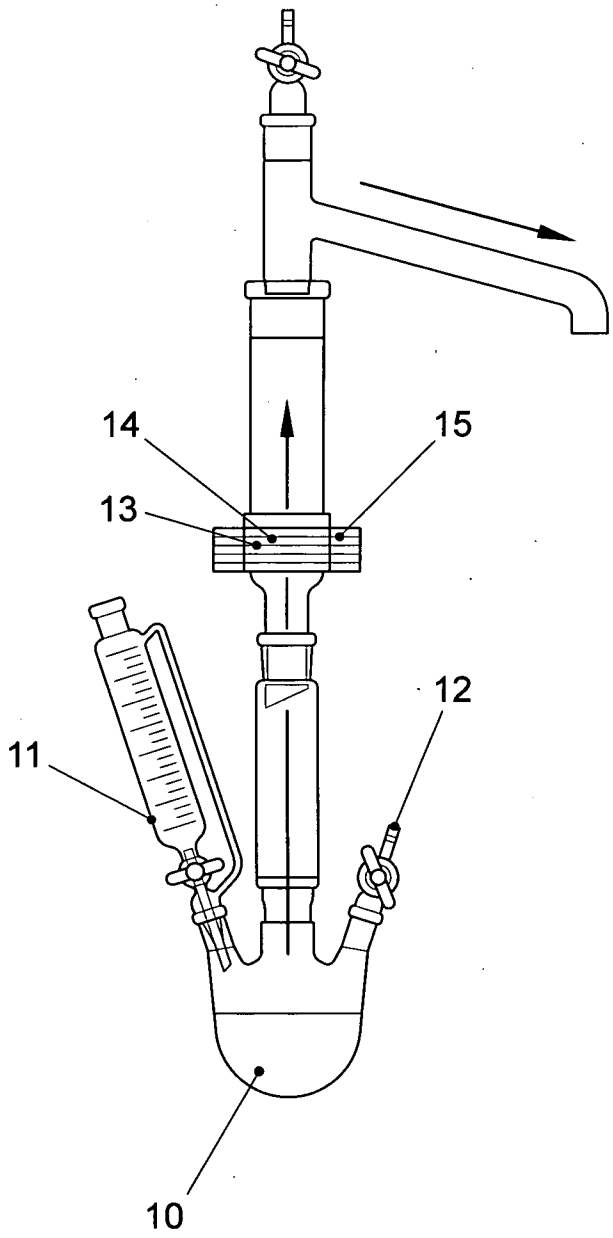


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/000152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B31/02 C01B31/04 C01B33/027
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)
C01B

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M. HOLZAPFEL ET AL: "Chemical Vapor Deposited Silicon/Graphite Compound Material as Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries", ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, vol. 8, no. 10, 1 January 2005 (2005-01-01), pages A516-A520, XP55024467, ISSN: 1099-0062, DOI: 10.1149/1.2030448 page A517, paragraph 2, paragraph 4 figure 1 ----- -/--	1-15

[X] 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 document 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
26 April 2012	07/05/2012

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	Sevillano Rodriguez

1

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	A. MAGASINSKI ET AL: "High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach", NATURE MATERIALS, vol. 9, no. 4, 1 April 2010 (2010-04-01), pages 353-358, XP55024468, ISSN: 1476-1122, DOI: 10.1038/nmat2725 cited in the application page 353, right-hand column, paragraph 3 - page 354, right-hand column, paragraph 1 figure 2	1-15
A	LI-FENG CUI ET AL: "Carbon-Silicon Core-Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries", NANO LETTERS, vol. 9, no. 9, 9 September 2009 (2009-09-09), pages 3370-3374, XP55024469, ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl901670t the whole document	1-15
A	H. HOFMEISTER ET AL: "Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane", THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D, vol. 9, no. 1, 1 December 1999 (1999-12-01), pages 137-140, XP55024472, ISSN: 1434-6060, DOI: 10.1007/s100530050413 page 137, right-hand column, paragraph 2 - page 139, left-hand column, paragraph 1 figures 1-4	1-15
A	MICHAEL HOLZAPFEL ET AL: "A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion", CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 12, 1 January 2005 (2005-01-01), page 1566, XP55024475, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/b417492e the whole document	1-15

-/--

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HOLZAPFEL M ET AL: "Nano silicon for lithium-ion batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 52, no. 3, 12 November 2006 (2006-11-12), pages 973-978, XP028027941, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2006.06.034 [retrieved on 2006-11-12] the whole document	1-15
A	S. CAHEN ET AL: "Chemical Reduction of SiCl[sub 4] for the Preparation of Silicon-Graphite Composites used as Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 155, no. 7, 1 January 2008 (2008-01-01), page A512, XP55024466, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.2913154 the whole document	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/000152

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B31/02 C01B31/04 C01B33/027
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	M. HOLZAPFEL ET AL: "Chemical Vapor Deposited Silicon/Graphite Compound Material as Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries", ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, Bd. 8, Nr. 10, 1. Januar 2005 (2005-01-01) , Seiten A516-A520, XP55024467, ISSN: 1099-0062, DOI: 10.1149/1.2030448 Seite A517, Absatz 2, Absatz 4 Abbildung 1 ----- -/--	1-15

[X] 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" älteres Dokument, 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 anderen 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
26. April 2012	07/05/2012

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	Sevillano Rodriguez

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	A. MAGASINSKI ET AL: "High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach", NATURE MATERIALS, Bd. 9, Nr. 4, 1. April 2010 (2010-04-01), Seiten 353-358, XP55024468, ISSN: 1476-1122, DOI: 10.1038/nmat2725 in der Anmeldung erwähnt Seite 353, rechte Spalte, Absatz 3 - Seite 354, rechte Spalte, Absatz 1 Abbildung 2	1-15
A	LI-FENG CUI ET AL: "Carbon-Silicon Core-Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries", NANO LETTERS, Bd. 9, Nr. 9, 9. September 2009 (2009-09-09), Seiten 3370-3374, XP55024469, ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl901670t das ganze Dokument	1-15
A	H. HOFMEISTER ET AL: "Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane", THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D, Bd. 9, Nr. 1, 1. Dezember 1999 (1999-12-01), Seiten 137-140, XP55024472, ISSN: 1434-6060, DOI: 10.1007/s100530050413 Seite 137, rechte Spalte, Absatz 2 - Seite 139, linke Spalte, Absatz 1 Abbildungen 1-4	1-15
A	MICHAEL HOLZAPFEL ET AL: "A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion", CHEMICAL COMMUNICATIONS, Nr. 12, 1. Januar 2005 (2005-01-01), Seite 1566, XP55024475, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/b417492e das ganze Dokument	1-15

-/--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HOLZAPFEL M ET AL: "Nano silicon for lithium-ion batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, Bd. 52, Nr. 3, 12. November 2006 (2006-11-12), Seiten 973-978, XP028027941, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2006.06.034 [gefunden am 2006-11-12] das ganze Dokument --- S. CAHEN ET AL: "Chemical Reduction of SiCl[sub 4] for the Preparation of Silicon-Graphite Composites used as Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 155, Nr. 7, 1. Januar 2008 (2008-01-01), Seite A512, XP55024466, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.2913154 das ganze Dokument ---	1-15
A		1-15