

(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
18. Juni 2020 (18.06.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/120669 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/084879

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2019 (12.12.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 221 839.0
14. Dezember 2018 (14.12.2018) DE

(71) Anmelder: SGL CARBON SE [DE/DE]; Söhnleinstr. 8,
65201 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder: ROETHINGER, Johannes; Werner-von-Sie-
mens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). SCHREINER,
Christian; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen
(DE). KETTERER, Bernt; 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, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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, 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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität
einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17
Ziffer iii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: CARBON-SILICON COMPOSITE MATERIAL

(54) Bezeichnung: KOHLENSTOFF-SILICIUM-KOMPOSITMATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to a carbon silicon composite material comprising silicon particles embedded in a carbon-based matrix that includes porous regions which are at least partially inaccessible to xylol during the pycnometric density measurement, the density of the composite material, ascertained pycnometrically in xylol, being lower than a reference density ρ_r .

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial, umfassend in eine kohlenstoffbasierte Matrix eingebettete Siliciumpartikel, wobei die kohlenstoffbasierte Matrix poröse, für Xylol bei der pyknometrischen Bestimmung der Dichte mindestens teil- weise unzugängliche Matrixbereiche aufweist und die pyknometrisch in Xylol bestimmte Dichte des Kompositmaterials geringer ist, als eine Referenzdichte ρ_r .



WO 2020/120669 A1

KOHLENSTOFF-SILICIUM-KOMPOSITMATERIAL

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial, sowie Zusammensetzungen, Elektroden und Batterien, die das Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial umfassen bzw. aufweisen und ein Verfahren zur Herstellung des Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterials.

10

In der US 2014/0057179 A1 ist eine Batterieelektrodenzusammensetzung beschrieben, umfassend Verbundteilchen, wobei jedes Verbundteilchen umfasst: aktives Material, das zum Speichern und Freisetzen von Ionen während des Batteriebetriebs vorgesehen ist, wobei das Speichern und Freisetzen der Ionen eine wesentliche Volumenänderung des aktiven

15 Materials bewirkt; und eine poröse, elektrisch leitfähige Gerüstmatrix, in der das aktive Material angeordnet ist, worin die Gerüstmatrix das aktive Material strukturell trägt, das aktive Material elektrisch miteinander verbindet und die Volumenänderungen des aktiven Materials aufnimmt. Es ist angegeben, dass es sich bei dem aktiven Material um Silicium handeln kann. Es ist beschrieben, dass die Gerüstmatrix ein poröses Kohlenstoffmaterial sein kann.

20

Für aktive Nanopartikel mit charakteristischen Abmessungen in der Größenordnung von typischerweise etwa 3-100 nm hätten sich Poren im Bereich von etwa 0,4 nm bis etwa 50 nm bewährt. In einigen Fällen sei die Kombination von Mikroporen (z.B. weniger als etwa 2 nm) und Mesoporen (z.B. in der Größenordnung von etwa 2-50 nm) innerhalb der Gerüstmatrix von Vorteil, während es bei anderen Konstruktionen vorteilhaft sei, lediglich Mesoporen einzusetzen. Beispielsweise sei festgestellt worden, dass ein Volumen von Mesoporen innerhalb einer porösen (z.B. Kohlenstoff) Matrix von mehr als etwa 0,05 cc/g (Kohlenstoff) gut funktioniert.

25

30

Das aktive Material ist hier nicht in eine Matrix eingebettet, sondern in den Poren einer Gerüstmatrix angeordnet. Dies hat zur Folge, dass umgebender Elektrolyt durch die Poren in Kontakt mit dem aktiven Material treten kann. Zur Vermeidung eines unerwünschten Kontakts des aktiven Materials mit Lösungsmittelmolekülen des Elektrolyten wird in der oben genannten Veröffentlichung empfohlen, auf der Außenfläche der Gerüstmatrix eine ionisch leitfähige Schale abzuscheiden. Dadurch würde das innerhalb der Gerüstmatrix abgeschiedene

35 aktive Material abgedichtet.

Die US 2016/0064731 A1 beschreibt die Herstellung von Kohlenstoff-Silicium-Kompositen durch (a) Herstellen einer Silicium-Kohlenstoff-Polymer-Matrix-Aufschlammung, die eine Siliciumaufschlammung, Kohlenstoffteilchen, ein Monomer und ein Vernetzungsmittel umfasst; (b) durchführen eines Wärmebehandlungsprozesses an der Silicium-Kohlenstoff-Polymer-Matrix-Aufschlammung zur Herstellung einer carbonisierten Silicium-Kohlenstoff-Polymer-Matrix; (c) pulverisieren der Silicium-Kohlenstoff-Polymer-Matrix zur Herstellung einer Silicium-Kohlenstoff-Polymer-Matrix Struktur; und (d) Mischen der Silicium-Kohlenstoff-Polymer-Matrix Struktur mit einem ersten Kohlenstoffrohstoff und Durchführen eines Carbonisierungsprozesses zur Herstellung eines Kohlenstoff-Silicium-Verbundwerkstoffs.

In Schritt (c) soll die Pulverisierung so durchgeführt werden, dass die Silicium-Kohlenstoff-Polymer-Matrix Struktur sich in den ersten Kohlenstoffrohstoff einmischen lässt und dabei eine integrierte Struktur aufweist, mit an Silicium gebundenen Kohlenstoffteilchen. In den Beispielen steht hierzu, dass unter Verwendung einer Planetenmühle bei 250 U/min für ca. 30 Minuten pulverisiert wurde. Das Massenverhältnis Si:C der Kohlenstoff-Silicium-Komposite soll im Bereich von 1:99 bis 10:90 liegen. In den Kohlenstoff-Silicium-Kompositen liegen die Siliciumteilchen nur in ausgewählten Bereichen vor, wie Figur 1 verdeutlicht. Bei dem einzigen, nach dem Verfahren der US 2016/0064731 A1 hergestellten Kohlenstoff-Silicium-Komposit lag das Si:C-Verhältnis bei 4:96 und die initiale Ladekapazität betrug nur 674 mAh/g.

Es scheint nicht möglich zu sein, die gemäß dem Verfahren der US 2016/0064731 A1 erhaltenen Kohlenstoff-Silicium-Komposite zerstörungsfrei in kleine mikrometer-Größenordnungsbereiche (d_{50} im Bereich unter 50 μm) zu zerkleinern. Die Siliciumteilchen sind eingebettet in Bereiche, die auf Silicium-Kohlenstoff-Polymer-Matrix Strukturen zurückgehen, die in Schritt (c) gebildet werden. Die Silicium-Kohlenstoff-Polymer-Matrix Strukturen sind wiederum eingebettet in einer auf den ersten Kohlenstoffrohstoff zurückgehenden Matrix. Beim Zerkleinern in Partikelgrößenbereiche unter 50 μm würde diese Struktur aufgebrochen und hoch Si-angereicherte Partikel sowie nahezu Si-freie Kohlenstoffpartikel erhalten.

Die US 2016/0049656 A1 beschreibt poröse Si-C Anodenmaterialien, bei denen aktive Anodenpartikel, die z.B. Silicium enthalten können, ebenfalls nur innerhalb von bestimmten Bereichen angeordnet sein können und von anderen Bereichen ausgeschlossen sind. Diese

ungleiche Verteilung ergibt sich bei den dort beschriebenen Herstellungsverfahren zwingend. Bei dem Herstellungsverfahren werden die Anodenpartikel nur innerhalb von Poren abgeschieden. Die Poren bilden innerhalb einer Gerüststruktur ein sich in alle drei Dimensionen erstreckendes, zusammenhängendes, für Flüssigkeit (Elektrolyt) frei zugängliches Netzwerk. Nur in den Poren an der Oberfläche der Gerüststruktur werden die Anodenpartikel abgeschieden. Somit scheinen die hier beschriebenen Poren für umgebende Flüssigkeit, wie z.B. Elektrolyt, im Wesentlichen frei zugänglich zu sein.

Die US 2002/086211 A1 beschreibt ein Kompositmaterial für Anoden. Das Kompositmaterial weist einen porösen Partikelkern auf, der gebildet ist durch Verbinden von siliciumhaltigen Partikeln und kohlenstoffhaltigen Partikeln. Es ist beschrieben, dass die Porosität auf Hohlräume zwischen den siliciumhaltigen und kohlenstoffhaltigen Partikeln zurückgeht. Die Hohlräume sollen 5 bis 30 % des Volumens des Partikelkerns einnehmen. Die kohlenstoffhaltigen Partikel und die siliciumhaltigen Partikel sollen so klein wie möglich sein. Angegeben sind Durchmesser von 1 µm oder weniger, bevorzugt 0,01 bis 0,5 µm, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,29 µm. Die kohlenstoffhaltigen Partikel haben vorzugsweise eine Behandlung bei einer Temperatur von 750 °C oder mehr durchlaufen; genannt sind pyrolytischer Kohlenstoff (z.B. Industrieruß oder Acetylenruß), Graphit, gebrannter Kohlenstoff, Holzkohle. Das Kompositmaterial weist außerdem eine auf dem porösen Partikelkern gebildete Kohlenstoff-Hüllschicht auf. Die Kohlenstoff-Hüllschicht ist z.B. mit einem Harz, Teer oder Pech und anschließender Carbonisierung oder besonders bevorzugt durch chemische Gasphasenabscheidung gebildet. Eine Einbettung von siliciumhaltigen Partikeln in eine Matrix ist hier nicht beschrieben, es liegen nebeneinander siliciumhaltige Partikel, kohlenstoffhaltige Partikel und dazwischen befindliche Hohlräume vor.

Die WO 2010/006763 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitfähigen, porösen Silicium- und/oder zinnhaltigen Kohlenstoffmaterials, welches sich insbesondere für die Herstellung eines Anodenmaterials, bevorzugt für Lithium-Ionenbatterien, eignen soll, wobei in einem ersten Verfahrensschritt vorzugsweise kristalline Silicium-Nanopartikel und/oder Zinn-Nanopartikel und/oder Silicium/Zinn-Nanopartikel in eine Matrix auf Basis mindestens eines organischen Polymer eingebracht werden, insbesondere hierin dispergiert werden, und nachfolgend in einem zweiten Verfahrensschritt die auf diese Weise erhaltene, die Silicium-, Zinn- und/oder Silicium/Zinn-Nanopartikel enthaltende Polymermatrix zu Koh-

lenstoff carbonisiert wird. Für das Kohlenstoffmaterial werden bestimmte, teils enge Bereiche verschiedener Parameter angegeben, wie z.B. nach Gurvich bestimmte Gesamtporenvolumen von 0,3 bis 2,0 m³/g, ein Gesamtvolumen des Kohlenstoffmaterials, das zu 20 bis 60 Vol.-% durch Poren gebildet sein soll, eine BET-Oberfläche des Kohlenstoffmaterials, die 200 bis 1500 m²/g betragen soll und eine Leitfähigkeit, die mindestens 10⁴ S/m betragen soll.

Die oben beschriebenen bekannten Materialien haben bestimmte Nachteile, die je nach Material und Herstellungsverfahren unterschiedlich stark ausgeprägt sind:

- ihre Beschaffenheit verhindert eine Verarbeitung in besonders kleine Mikropartikel, die etwa für Batterien mit sehr dünnen Elektrodenanordnungen gewünscht sind;
- sie weisen teils einen geringen Si-Gehalt auf, mit der Folge unzureichender elektrochemischer Leistungsfähigkeit; und/oder
- ihre Herstellung ist mit erheblichem Aufwand verbunden.

In dieser Hinsicht besteht weiterhin großer Verbesserungsbedarf.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Kompositmaterial bereitzustellen, bei dem diese Nachteile weniger stark ausgeprägt sind. Insbesondere soll ein Kompositmaterial bereitgestellt werden, das problemlos auch bis in den unteren Mikrometer-Durchmesserbereich hinein zerkleinert werden kann und sich folglich auch in sehr dünnen Elektrodenanordnungen einsetzen lässt, ohne hierfür signifikante Einbußen bei der elektrochemischen Leistungsfähigkeit oder eine komplexe und teure Herstellung des Kompositmaterials in Kauf nehmen zu müssen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial, umfassend in eine kohlenstoffbasierte Matrix eingebettete Siliciumpartikel, wobei die kohlenstoffbasierte Matrix poröse, für Xylol bei der pyknometrischen Bestimmung der Dichte mindestens teilweise unzugängliche Matrixbereiche aufweist und die pyknometrisch in Xylol bestimmte Dichte des Kompositmaterials geringer ist, als die nach folgender Gleichung berechnete Referenzdichte ρ_r :

$$\rho_r = \frac{1,95 x_C + 2,336 x_{Si}}{x_C + x_{Si}}$$

wobei

x_C der Massenanteil der kohlenstoffbasierten Matrix an der Gesamtmasse des Kompositmaterials ist, und

5 x_{Si} der Massenanteil des Siliciums an der Gesamtmasse des Kompositmaterials ist.

Das erfindungsgemäße Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial ist für eine Anode einer Lithiumionenbatterie geeignet. Es kann sich um ein Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial für eine Anode einer Lithiumionenbatterie handeln.

10

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung haben die Begriffe „Matrix“ und „eingebettet“ die im materialwissenschaftlichen Bereich üblichen Bedeutungen. Demnach bildet die Matrix ein zusammenhängendes kohlenstoffbasiertes Bett, in das die Siliciumpartikel eingebettet sind. Das kohlenstoffbasierte Bett hängt dabei typischerweise in allen drei Dimensionen zusammen und erstreckt sich rings um die darin eingebetteten Siliciumpartikel. Eingebettet bedeutet, dass die kohlenstoffbasierte Matrix im Allgemeinen ringsum an den Oberflächen der Siliciumpartikel anliegt. Selbstverständlich können auch nachstehend näher beschriebene, poröse Matrixbereiche, die die kohlenstoffbasierte Matrix aufweist, an Teilen der Oberflächen der Siliciumpartikel angeordnet sein und/oder ein Teil der Oberflächen der Siliciumpartikel kann an der Oberfläche des Kompositmaterials liegen und nicht von Kohlenstoff bedeckt sein. Es ist aus dem nachstehend näher beschriebenen Herstellungsverfahren ersichtlich, dass bei bevorzugten erfindungsgemäßen Kompositmaterialien die relative Lage poröser Matrixbereiche zu den Siliciumpartikeln von einer zufälligen, herstellungsbedingten Verteilung von Siliciumpartikeln und porösen Matrixbereichen in der kohlenstoffbasierten Matrix abhängt.

25

Die porösen Bereiche sind bevorzugt mindestens teilweise zwischen eingebetteten Siliciumpartikeln angeordnet. Die porösen Bereiche können abgegrenzt sein, z.B. durch (nahezu) porenfreie Matrixbereiche der kohlenstoffbasierten Matrix. Die porösen Bereiche können jedoch auch ineinander übergehen. Die porösen Bereiche können (im Wesentlichen) homogen in der kohlenstoffbasierten Matrix verteilt sein. Wenn sie homogen verteilt sind und ineinander übergehen, ist die kohlenstoffbasierte Matrix überall (im Wesentlichen) gleich porös.

30

Der Begriff „kohlenstoffbasiert“ bringt zum Ausdruck, dass die Matrix mindestens 65 Gew.-% Kohlenstoff, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% Kohlenstoff, insbesondere mindestens 85 Gew.-% Kohlenstoff enthält. Die Matrix kann amorphe, teilweise kristalline und kristalline Matrixbereiche aufweisen. Die kristallinen Matrixbereiche können z.B. graphitische Matrixbereiche sein. Dies ist z.B. durch Röntgendiffraktometrie leicht zu bestimmen.

Siliciumpartikel können im Rahmen der Erfindung poröses, nicht poröses, amorphes, wenigstens teilweise kristallines, und kristallines Silicium aufweisen. Die Form und Gestalt der Partikel ist nicht beschränkt.

Ob die Siliciumpartikel wenigstens teilweise kristallines Silicium aufweisen, lässt sich leicht z.B. durch röntgendiffraktometrische Untersuchung (XRD) der Siliciumpartikel oder des Kompositmaterials erkennen, und zwar anhand eines für beliebiges kristallines Silicium typischen Röntgenbeugungssignals. Für die röntgendiffraktometrische Untersuchungen kann ein Pulver-Diffraktometer genutzt werden, z.B. das Gerät EMPYREAN der Firma PANalytical mit zugehöriger Software High Score Plus. Als Röntgenquelle dient dabei eine Cu K α Kathode ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), die Messung der Pulverprobe kann bei Raumtemperatur im Bereich von $2\theta = 5 - 90^\circ$ durchgeführt werden.

Alternativ können Siliciumpartikel oder Kompositmaterial auch mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) auf kristalline Bereich des Siliciums hin untersucht werden, die mindestens 1 Gew.% der Gesamtmenge des Siliciums ausmachen. Dazu kann z.B. ein JEOL JEM-2100F Transmissionselektronenmikroskop bei einer Spannung von 200 kV genutzt werden. Siliciumpartikel können – wenn sie ausreichend klein sind – direkt analysiert werden. Das Kompositmaterial oder größere Partikelproben müssen z.B. durch Mikrotomschnitte präpariert werden, um die TEM-Untersuchungen durchführen zu können.

Die Siliciumpartikel können Verunreinigungen enthalten oder im Wesentlichen frei von Verunreinigungen sein. Die Siliciumpartikel können 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 4 Gew.-%, z.B. 0 bis 1,5 Gew.-% an metallischen Verunreinigungen enthalten. Die Siliciumpartikel können 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-%, z.B. 0 bis 10 Gew.-% an nichtmetallischen Verunreinigungen enthalten. Typische nichtmetallische Verunreinigungen sind Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Fluor und/oder Schwefel. Es ist allgemein bekannt, dass Silicium insbesondere durch Sauerstoff an der Oberfläche

oxidiert werden kann. Die Siliciumpartikel können folglich je nach Herstellungsverfahren an ihren Oberflächen unterschiedlich stark oxidiert sein.

Die kohlenstoffbasierte Matrix weist poröse Matrixbereiche auf. Diese können auf unterschiedlichste Weise gebildet sein, beispielsweise durch Zugabe eines porösen Materials (das unten im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren näher beschrieben ist) vor der thermischen Behandlung, die ebenfalls im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren näher beschrieben ist. Alternativ können die porösen Matrixbereiche durch Zugabe eines porenerzeugenden Precursors, der ebenfalls unten im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren näher beschrieben ist, gebildet sein. Diese porösen Matrixbereiche sind für Xylol bei der pyknometrischen Bestimmung der Dichte mindestens teilweise unzugänglich. Die Bestimmung der Dichte des Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterials erfolgt gemäß DIN 51901-2006 mit Xylol als Flüssigkeit.

Erfindungsgemäß ist die pyknometrisch in Xylol bestimmte Dichte des Kompositmaterials geringer, als die nach folgender Gleichung berechnete Referenzdichte ρ_r :

$$\rho_r = \frac{1,95 x_C + 2,336 x_{Si}}{x_C + x_{Si}}$$

wobei

x_C der Massenanteil der kohlenstoffbasierten Matrix an der Gesamtmasse des Kompositmaterials ist, und

x_{Si} der Massenanteil des Siliciums an der Gesamtmasse des Kompositmaterials ist.

Der Massenanteil des elementar vorliegenden Siliciums wird volumetrisch bestimmt, mittels Umsetzung mit Natronlauge und Quantifizierung der hierbei freigesetzten H_2 -Menge, wie in der DIN EN ISO 21068-2 beschrieben.

Der Massenanteil von oxidiert vorliegendem Silicium wird ebenfalls nach DIN EN ISO 21068-2 bestimmt, durch Umsetzung mit Flusssäure, wobei flüchtige Silicium-Fluor-Verbindungen entstehen, die übergetrieben werden und in einer Natronlauge absorbiert werden. In der Absorptionslösung vorliegendes Silicium wird durch Atomabsorptionsspektroskopie quantifiziert.

Die Summe aus den Massenanteilen elementar und oxidiert vorliegenden Siliciums gehen in x_{Si} ein.

In den Massenanteil der kohlenstoffbasierten Matrix geht nicht nur der Kohlenstoff ein, sondern auch Nebenbestandteile der kohlenstoffbasierten Matrix, wie Stickstoff und Schwefel. Diese werden nach DIN 51732 mittels Elementaranalyse bestimmt. Als Nebenbestandteil gegebenenfalls vorliegender Sauerstoff wird ebenfalls über Elementaranalyse, mittels Pyrolyse bestimmt.

- 10 Der in die Berechnung der Referenzdichte eingehenden Wert von 1,95 ist eine pyknometrisch in Xylol gemessene Matrix-Referenzdichte eines typischen kohlenstoffbasierten, (nahezu) porenfreien Kohlenstoffmaterials. Ein solches Kohlenstoffmaterial ist durch Carbonisierung eines mit hoher Massenausbeute carbonisierbaren Ausgangsstoffs, wie z.B. eines Pechs, erhältlich. Das Kohlenstoffmaterial ist repräsentativ für das Matrixmaterial des erfindungsgemäßen Kompositmaterials.
- 15

Der in die Berechnung der Referenzdichte ρ_r eingehenden Wert von 2,336 ist eine Silicium-Referenzdichte.

- 20 Die pyknometrisch in Xylol bestimmte Dichte des Kompositmaterials kann bevorzugt höchstens 95 %, weiterhin bevorzugt höchstens 93 %, besonders bevorzugt höchstens 92,5 %, ganz besonders bevorzugt höchstens 91 %, äußerst bevorzugt höchstens 90,5 %, z.B. höchstens 89,5 % der Referenzdichte ρ_r betragen. Es zeigte sich, dass eine Abnahme der pyknometrisch in Xylol bestimmten Dichte zu überraschend guten elektrochemischen Leistungsdaten führt, wie die Beispiele belegen.
- 25

- Das Volumen der porösen Matrixbereiche kann sehr groß sein. Siliciumpartikel dehnen sich auf das Vierfache ihres ursprünglichen Volumens aus, wenn sie vollständig mit Lithium beladen sind. Vorzugsweise beträgt das Porenvolumen der porösen Matrixbereiche im entladenen, d.h. von Lithium im wesentlichen freien Kompositmaterial deshalb höchstens das 6-fache, besonders bevorzugt höchstens das 5-fache, z.B. höchstens das 4-fache des Volumens, das das Silicium einnimmt. Das Volumen, das das Silicium einnimmt, lässt sich aus der Masse unter Annahme einer Dichte von 2,336 leicht berechnen. Die sich hieraus ableit-
- 30

bare, vom Massenanteil des Siliciums abhängige Obergrenze des Porenvolumenanteils beschränkt die Erfindung nicht, da auch Kompositmaterialien mit noch höheren Porenvolumenanteilen in bestimmten Batterieanwendungen sehr gut einsetzbar sind, beispielsweise in stationären Anwendungen, in denen für Batterien viel Bauraum zur Verfügung steht, so dass die – wegen des großen Porenvolumens – geringere volumenbezogene Energiedichte kein Problem darstellt.

In den vorstehenden Absätzen sind Obergrenzen der pyknometrisch in Xylol bestimmte Dichte (sogenannte Dichteobergrenzen) und maximale, auf das Volumen des Siliziums bezogene Anteile der Porenvolumina des Kompositmaterials (sogenannte Porenvoluminaobergrenzen) angegeben. Es versteht sich, dass jede der hier angegebenen Dichteobergrenzen zusammen mit jeder der hier angegebenen Porenvoluminaobergrenzen jeweils ein bestimmtes, erfindungsgemäßes Kompositmaterial beschreiben. Das heißt, dass bei bestimmten erfindungsgemäßen Kompositmaterialien die pyknometrisch in Xylol bestimmte Dichte des Kompositmaterials höchstens X % von ρ_r beträgt und das Porenvolumen der porösen Matrixbereiche im entladenen Kompositmaterial höchstens das Y-fache des Volumens beträgt, das Silicium einnimmt, wobei X und Y z.B. die in den Zeilen der nachstehenden Tabelle zusammen angegebenen Wertepaare annehmen können:

X	Y
95	4
93	4
92,5	4
91	4
90,5	4
89,5	4
95	5
93	5
92,5	5
91	5
90,5	5
89,5	5
95	6

93	6
92,5	6
91	6
90,5	6
89,5	6

Der Massenanteil des Siliciums an der Gesamtmasse des Kompositmaterials ist keinen Beschränkungen unterworfen und kann sehr groß sein. Eine obere Begrenzung für x_{Si} besteht lediglich darin, dass die Siliciumpartikel erfindungsgemäß in die kohlenstoffbasierte Matrix eingebettet sind. Eine solche Einbettung ist dann nicht mehr möglich, wenn das Silicium insgesamt so viel Raum einnimmt, dass sich ein in allen drei Dimensionen zusammenhängendes, rings um die darin eingebetteten Siliciumpartikel erstreckendes, kohlenstoffbasiertes Bett nicht mehr bilden lässt. Mit größeren Siliciumpartikeln können höhere Massenanteile an Silicium erzielt werden, als mit kleineren Siliciumpartikeln.

Ähnliches gilt für sehr geringe Massenanteil des Siliciums an der Gesamtmasse des Kompositmaterials. x_{Si} kann sehr geringe Werte annehmen, da es möglich ist, nur sehr wenige kleine Siliciumpartikel in die Matrix einzubetten. Dies führt jedoch zu einer Beschränkung der Ladekapazität. Insofern sind höhere Massenanteile des Siliciums an der Gesamtmasse des Kompositmaterials bevorzugt. So kann x_{Si} mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 12,5 Gew.-% betragen. In einem erfindungsgemäß besonders bevorzugten Kompositmaterial beträgt x_{Si} mehr als 10 bis 75 Gew.-%, insbesondere 15 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, z.B. 20 bis 60 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial kann jede beliebige Form annehmen und z.B. in der Form eines definierten geometrischen Körpers vorliegen, z.B. als Quader oder Würfel, Barren, Zylinder oder Konus. Beispielsweise kann es die innere Form eines Gefäßes annehmen, in dem die Carbonisierung durchgeführt wird und dessen Form das darin entstehende, feste Kompositmaterial bei der Carbonisierung annimmt.

Bei erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialien die nicht ohnehin in Form von Kompositmaterialpartikeln mit einer Korngröße von $\leq 0,063$ mm vorliegen, erfolgt vor der pyknometrischen Dichtebestimmung in Xylol eine Zerkleinerung auf eine Korngröße von $\leq 0,063$ mm, wie in DIN 51901-2006 beschrieben. Es versteht sich, dass die pyknometrisch

in Xylol bestimmte Dichte des Kompositmaterials sich also auf die bei der Zerkleinerung (z.B. Mahlung) erhaltenen Kompositmaterialpartikel bezieht.

Die hierin angegebenen Dichteobergrenzen und/oder Porenvoluminaobergrenzen werden von typischen erfindungsgemäßen Kompositmaterialien selbst nach deren Mahlung noch eingehalten. Die Mahlung kann dabei z.B. auf die Hälfte der mittleren Kompositmaterialpartikelgröße (d_{50}) erfolgen, die vor der Mahlung vorliegt. Insofern verhalten sich bestimmte xyloldicht beschichtete Kompositmaterialpartikel mit geringer pyknometrisch bestimmter Dichte anders. Sie weisen einen Kern mit bis an die Kernoberfläche heranreichenden Kanälen auf. Eine Mahlung würde dann die Beschichtung beschädigen und/oder die Kerne durchbrechen, so dass sich die Kanäle zum umgebenden Xylol hin öffnen und das Xylol in das Kerninnere gelangt. Solche xyloldicht beschichteten Kompositmaterialpartikel halten die hierin angegebenen Dichteobergrenzen und Porenvoluminaobergrenzen jedenfalls nach der Mahlung nicht mehr ein.

Bestimmte erfindungsgemäße Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialien und insbesondere bestimmte erfindungsgemäße Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialpartikel weisen keine Beschichtung auf oder kein durch eine Beschichtung verschlossenes Kanalsystem auf.

Die erfindungsgemäße geringe pyknometrische Dichte lässt sich bei erfindungsgemäß bevorzugten Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialpartikel auch ohne Auftragung einer undurchlässigen Beschichtung auf die Kompositmaterialpartikeloberfläche messen.

Vorzugsweise liegt das Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial in Form von Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialpartikeln vor. Es kann sich bei den Kompositmaterialpartikeln um Kompositmaterial(sub)mikropartikel handeln. Gemäß der üblichen Verwendung der Silben „mikro“ und „submikro“ bezeichnet „(sub)mikropartikel“ im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Partikel mit einer mittleren Partikelgröße (d_{50}) im Bereich von 100 nm bis 500 μm . Die mittlere Kompositmaterialpartikelgröße d_{50K} beträgt vorzugsweise höchstens 60 μm , besonders bevorzugt höchstens 50 μm , z.B. höchstens 45 μm .

Die Poren sind typischerweise so angeordnet, so klein und so fein verteilt, dass sich erfindungsgemäße Kompositmaterialpartikel über weite Größenbereiche hinweg mahlen lassen, und dabei stets die hierin angegebenen Dichteobergrenzen und/oder

Porenvoluminaobergrenzen eingehalten werden. Dies sorgt für eine besonders flexible Einsetzbarkeit der erfindungsgemäßen Materialien und eine fast beliebige Anpassbarkeit der Partikelgröße.

- 5 Die Erfindung betrifft somit auch ein erfindungsgemäßes Kompositmaterial in Form von Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialpartikeln, z.B. in Form von Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial(sub)mikropartikeln, wobei auch nach Mahlung der Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialpartikel, z.B. der Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial(sub)mikropartikel, auf die Hälfte der mittleren Kompositmaterialpartikelgröße (d_{50}), die bei der Mahlung
10 angefallenen Partikel eine pyknometrisch in Xylol bestimmte Dichte des Kompositmaterials aufweisen, die geringer ist, als die Referenzdichte ρ_r . Die Mahlung kann dabei z.B. so erfolgen, wie unten zu den Beispielen unter „Mahlung der Kompositmaterialien“ angegeben, wobei die Mahlung dann gestoppt wird, wenn die mittlere Kompositmaterialpartikelgröße (d_{50}) die Hälfte der initialen, vor der Mahlung vorliegenden mittleren
15 Kompositmaterialpartikelgröße (d_{50}) erreicht hat. Die bei der Mahlung angefallenen Partikel halten dabei vorzugsweise zusätzlich auch hierin angegebene, in der obigen Tabelle näher spezifizierte, Dichteobergrenzen und/oder Porenvoluminaobergrenzen ein.

- Vorteilhaft liegt die mittlere Kompositmaterialpartikelgröße d_{50_K} im Bereich von 0,5 bis
20 60 μm , bevorzugt 1 – 40 μm , besonders bevorzugt 1 – 25 μm , äußerst bevorzugt 2 – 15 μm .

- Die mittlere Kompositmaterialpartikelgröße d_{50_K} bezieht sich auf eine volumenbasierte Partikelgrößenverteilung. Unter der mittleren Kompositmaterialpartikelgröße d_{50_K} wird der Medianwert $X_{50,3}$ verstanden, wobei der Medianwert $X_{50,3}$ den Wert beschreibt bei der die Verteilungssummenkurve $Q_3(X)$ der Partikelgrößenverteilung 50 % beträgt. Der Medianwert $X_{50,3}$ wird unter Zuhilfenahme der lasergranulometrischen Methode bestimmt (ISO 13320-2009), wobei ein Messgerät der Firma Sympatec GmbH mit zugehöriger Auswertesoftware verwendet wird. Im Rahmen der Erfindung werden die volumenbasierte und die massenbasierte Partikelgrößenverteilung als gleich angesehen, da die Dichte der Partikel im Wesentlichen
30 Partikelgrößenunabhängig ist.

Die mittlere Größe der eingebetteten Siliciumpartikel $d_{50_{Si}}$ kann in breiten Bereichen variieren. Vorzugsweise sind die Siliciumpartikel jedoch Silicium-Nanopartikel. Dies be-

deutet, dass die mittlere Siliciumpartikelgröße d_{50Si} im Bereich von 1 nm bis 1 μ m liegt. Vor-
 teilhafterweise liegt d_{50Si} im Bereich von 10 nm bis 1 μ m, bevorzugt 20 nm bis 0,5 μ m, be-
 sonders bevorzugt 20 nm bis 0,3 μ m, ganz besonders bevorzugt 30 nm bis 0,2 μ m, äußerst
 bevorzugt 40 nm bis 180 nm. Bei einer mittleren Partikelgröße von kleiner als 10 nm ist das
 5 Silicium sehr reaktiv. Es besteht die Gefahr, dass es sich – wenn es nicht bereits durch Oxi-
 dation passiviert ist – an Luft selbstentzündet. Deshalb kann es nur sehr aufwändig gehand-
 habt werden. Sofern das Material hingegen bereits oberflächlich durch beispielsweise Oxi-
 dation passiviert ist, wäre aufgrund der sehr kleinen mittleren Partikelgröße das Oberflächen-
 zu Volumenverhältnis sehr ungünstig, d.h. das Material besteht dann üblicherweise zu ei-
 10 nem zu hohen Anteil aus der Passivierungsschicht und es stünde recht wenig reines Silicium
 zur Aufnahme von Li zur Verfügung. Bei einer mittleren Partikelgröße von größer als 1 μ m
 wäre die absolute Volumenänderung der Partikel selbst bei nur partiellem Laden und Entla-
 den recht hoch. Deshalb würden die Siliciumpartikel wohl über wenige Zyklen (z.B. inner-
 halb der ersten 50 Zyklen) ohnehin zu kleineren Fragmenten zerbrechen, was zu elektri-
 15 schem/mechanischem Kontaktverlust zur Elektrode und zu weiterer SEI-Bildung führen
 würde. Es wird davon ausgegangen, dass die Lebensdauer bzw. Zyklenstabilität einer Zelle
 mit einem derartigen Material kürzer wäre. Die Größe der Siliciumpartikel im Komposit-
 material kann elektronenmikroskopisch bestimmt werden, indem man eine große Zahl an
 Kompositmaterialpartikelschnitten bildet, z.B. durch Fast Ion Bombardment (FIB), und die
 20 Größe der Si-Partikel in den Schnittflächen misst und mittelt.

Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der mittleren Siliciumpartikelgröße d_{50Si} zur mittleren
 Kompositmaterialpartikelgröße d_{50K} höchstens 0,1, im Allgemeinen liegt es im Bereich von
 0,0005 bis 0,1, vorzugsweise im Bereich von 0,0008 bis 0,05. Die Einhaltung der Ober-
 25 grenze von 0,1 erleichtert die Einstellung einer weitgehend homogenen Dichteverteilung des
 Kompositmaterials. Einzelne Siliciumpartikel, die gerade noch an einem oder an einem an-
 deren Kompositmaterialpartikel haften, tragen nicht signifikant zur Masse und Dichte des je-
 weiligen Kompositmaterialpartikels bei, wenn das jeweilige Siliciumpartikel viel kleiner und
 leichter ist, als das Kompositmaterialpartikel.

Erfindungsgemäß erfüllt das Kompositmaterial vorzugsweise die folgende Bedingung:

$$d_{50Si} \cdot \frac{x_c}{x_{Si}} > s$$

wobei

$d_{50_{Si}}$ die mittlere Siliciumpartikelgröße in der Einheit „ μm “ ist,
 x_C der Massenanteil der kohlenstoffbasierten Matrix an der Gesamtmasse des Kompositmaterials ist,
 x_{Si} der Massenanteil des Siliciums an der Gesamtmasse des Kompositmaterials ist, und
5 s ein Sicherheitsparameter ist, der 0,02, insbesondere 0,03, vorzugsweise 0,04, besonders bevorzugt 0,05 beträgt.

Lägen also kleine Silicium-Nanopartikel mit $d_{50_{Si}}$ von 0,01 μm (= 10 nm) vor, müsste der Anteil an Kohlenstoff mehr als 2-mal so hoch sein, als der Anteil an Silicium, um die obige
10 Ungleichung zu erfüllen. Bei einem $d_{50_{Si}}$ von 0,03 μm (= 30 nm) ist die obige Ungleichung schon erfüllt, wenn etwas mehr Silicium als Kohlenstoff vorliegt.

Stimmt man die Anteile an kohlenstoffbasierter Matrix und Silicium am Kompositmaterial gemäß der obigen Bedingung auf die Siliciumpartikelgröße ab, ist eine hinreichende
15 Siliciumbedeckung mit Kohlenstoff bzw. -einbettung in Kohlenstoff unabhängig von der Siliciumpartikelgröße immer gewährleistet. Denn die Bedingung erzwingt bei Verwendung kleinerer Silicium-Nanopartikel mit besonders großer Oberfläche einen größeren Massenanteil der kohlenstoffbasierten Matrix. Bei Verwendung größerer Siliciumpartikel mit kleinerer spezifischer Oberfläche sind jedoch auch kleinere Massenanteile
20 kohlenstoffbasierten Matrix möglich. So ist eine möglichst kleine, für Elektrolyt zugängliche Siliciumbohrfläche unabhängig von der Siliciumpartikelgröße gewährleistet. Es wird davon ausgegangen, dass eine kleine, für Elektrolyt zugängliche Siliciumbohrfläche zu einer einheitlicheren und geringeren SEI-Bildung führt, sowie zu einer gleichmäßigeren Stromdichteverteilung zu bzw. von der Anode, wodurch die Batterie letztlich sicherer wird.
25 Außerdem erschwert die Siliciumbedeckung – bzw. die Silicieinbettung das Herausbrechen von Siliciumpartikeln aus dem Kompositmaterial. Der elektrische Kontakt zwischen den einzelnen Siliciumpartikeln und dem Stromableiter bleibt dann zuverlässiger bestehen. Die Partikel nehmen aufgrund des fortbestehenden elektrischen Kontakts an den Lade- bzw. Entladeprozessen in der Batterie besser teil und bleiben somit aktiv. Dies
30 schwächt die mit wiederholtem Laden und Entladen einhergehenden Kapazitätsverluste ab.

Die mit wiederholtem Laden und Entladen einhergehenden Kapazitätsverluste bevorzugter, erfindungsgemäßer Kompositmaterialien sind besonders gering. Im zwanzigsten Lade- und

Entladezyklus beträgt die Entladekapazität vorzugsweise mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 82 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 84 %, äußerst bevorzugt mindestens 86 %, z.B. mindestens 88 % der im ersten Lade und Entladezyklus bestimmten Entladekapazität. Die Lade- und Entladezyklen wurden so durchgeführt, wie unten im Abschnitt „Bestimmung von Entladekapazität und Coulomb-Effizienz“ beschrieben. Es werden sowohl die drei Formierungs-, wie auch die darauffolgenden Zyklen mitgezählt. Der zwanzigste Lade- und Entladezyklus ist also der siebzehnte Zyklus, der sich an die drei Formierungszyklen anschließenden Zyklisierung.

- Die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Kompositmaterialien kann in breiten Bereichen variieren. Vorzugsweise beträgt die BET-Oberfläche des Kompositmaterials (BET_K) jedoch höchstens $200 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt höchstens $100 \text{ m}^2/\text{g}$ und äußerst bevorzugt höchstens $50 \text{ m}^2/\text{g}$, z.B. höchstens $45 \text{ m}^2/\text{g}$. Es wird davon ausgegangen, dass die für die Adsorption von Gasen zur Verfügung stehende Oberfläche in erster Näherung als Maß für die elektrolyt zugängliche Oberfläche angesehen werden kann. Je kleiner diese Oberfläche ist, desto geringer sind die SEI-Bildung und die damit einhergehenden Probleme. Die BET-Oberfläche wird gemäß DIN ISO 9277 bestimmt.

- Erfindungsgemäße Kompositmaterialien lassen sich mit unterschiedlichen Verfahren mahlen, z.B. in einer Luftstrahlmühle mit dynamischem Sieb und Zyklon zur Produktabscheidung aus dem Luftstrom. Es wurde gefunden, dass dabei für Xylol nur teilweise zugängliche poröse Matrixbereiche im inneren der erhaltenen Kompositmaterialpartikel verbleiben. Das erfindungsgemäße Kompositmaterial weist vorzugsweise auch nach Zerkleinerung in einer Luftstrahlmühle auf eine mittlere Kompositmaterialpartikelgröße d_{50_K} von $8 \text{ }\mu\text{m}$ eine BET-Oberfläche von höchstens $200 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt höchstens $100 \text{ m}^2/\text{g}$ und äußerst bevorzugt höchstens $50 \text{ m}^2/\text{g}$, z.B. höchstens $45 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

- Vorzugsweise hat das erfindungsgemäße Kompositmaterial eine relativ geringe, für umgebendes Fluid (wie z.B. Elektrolyt oder Gas) zugängliche, innere Oberfläche. Als ein die innere Oberfläche indirekt beschreibender Parameter kann das durch Multiplikation der mittleren Kompositmaterialpartikelgröße d_{50_K} (ausgedrückt in μm) mit der BET-Oberfläche (ausgedrückt in m^2/g) erhaltene Produkt herangezogen werden. Das durch Multiplikation von d_{50_K} mit der BET-Oberfläche erhaltene Produkt beträgt vorzugsweise höchstens $0,001 \text{ m}^3/\text{g}$,

besonders bevorzugt höchstens 0,0004 m³/g, äußerst bevorzugt höchstens 0,0003 m³/g, z.B. höchstens 0,0002 m³/g.

Überraschend wurde gefunden, dass erfindungsgemäße Kompositmaterialien sich so mah-
5 len lassen, dass Kompositmaterialpartikel mit besonders einheitlichen elektrochemischen Ei-
genschaften erhalten werden. Insbesondere fallen bei der Luftstrahlmahlung erfindungsge-
mäßiger Materialien Partikelgrößenverteilungen an, bei denen sich Feinpartikelanteile im We-
sentlichen gleich verhalten, wie Grobpartikelanteile. Folglich sind die erfindungsgemäßen
Kompositmaterialien besonders universell einsetzbar und können mit unterschiedlichen d₅₀
10 angeboten werden und/oder von einem Batteriehersteller zur Elektrodenfertigung weiter ver-
mahlen werden, ohne dass dadurch die elektrochemischen Leistungsdaten wesentlich be-
einträchtigt würden.

Die Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung umfassend ein in Form von Kohlenstoff-
15 Silicium-Kompositmaterialpartikeln vorliegendes erfindungsgemäßes Kohlenstoff-Silicium-
Kompositmaterial und Graphitpartikel.

Die Erfindung betrifft auch eine Elektrode, insbesondere für eine Batterie, aufweisend ein er-
findungsgemäßes Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial oder eine erfindungsgemäße Zu-
20 sammensetzung und einen elektrisch leitfähigen Träger, wie z.B. eine Metallfolie. Das Kom-
positmaterial oder die Zusammensetzung kann mit jedem geeigneten Bindemittel an dem
elektrisch leitfähigen Träger angebracht sein. Im Allgemeinen bildet das Kompositmaterial
oder die Zusammensetzung eine auf dem Träger angeordnete, Bindemittel umfassende
Schicht.

25 Die Erfindung betrifft auch eine Batterie aufweisend mindestens eine erfindungsgemäße
Elektrode.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen
30 Kompositmaterials, wobei eine Mischung umfassend
Silicium,
einen Kohlenstoff-Precursor und
ein poröses Material, und/oder porenerzeugenden Precursor
thermisch behandelt wird.

Bei dem Silicium handelt es sich vorzugsweise um Siliciumpartikel, insbesondere um Silicium-Nanopartikel. Besonders gut geeignete mittlere Siliciumpartikelgrößen d_{50Si} sind oben angegeben.

5

Als Kohlenstoff-Precursor eignet sich jede kohlenstoffhaltige chemische Verbindung oder deren Mischungen, sofern sich hieraus durch thermische Behandlung ein kohlenstoffbasierter Rückstand herstellen lässt. Ein bevorzugter Kohlenstoff-Precursor ist ausgewählt unter Pechen, Teeren, Biomaterialien, Polymeren und Harzen oder deren Mischungen. Bestimmte Kohlenstoff-Precursoren können während der thermischen Behandlung als Schmelze vorliegen.

10

15

Als poröses Material, z.B. poröses Kohlenstoffmaterial, eignet sich jedes Material (z.B. Kohlenstoffmaterial), dessen Poren unter den Bedingungen der thermischen Behandlung nicht oder nicht vollständig kollabieren und auch dann nicht vollständig von Kohlenstoff-Precursor eingenommen werden, wenn dieser schmilzt oder als Flüssigkeit vorliegt. Vorzugsweise ist das poröse Material ein mikro- oder nanopartikuläres poröses Material, insbesondere ein mikro- oder nanopartikuläres poröses Kohlenstoffmaterial, besonders bevorzugt ein mikro- oder nanopartikuläres poröses carbonisiertes Harz, z.B. ein mikro- oder nanopartikuläres poröses carbonisiertes Phenolharz (z.B. Novolak), Furanharz, Epoxidharz, Alkydharz Novolak. Die mittlere Partikelgröße liegt bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 50 μm , z.B. 0,05 bis 5 μm .

20

25

Als porenerzeugender Precursor eignet sich ein Material, das die Poren oder einen Teil der Poren erst während der thermischen Behandlung entstehen lässt z.B. die zum porösen Material genannten aber noch nicht carbonisierten mikro- oder nanopartikulären Materialien. Dann wird der porenerzeugende Precursor während der thermischen Behandlung zum porösen Material, z.B. zum porösen Kohlenstoffmaterial, umgesetzt.

30

Als porenerzeugender Precursor eignen sich auch Substanzen, die sich bei der thermischen Behandlung zu großen Anteilen oder nur zu Gasen zersetzen, wie z.B. Oxalsäure oder Kohlenhydrate, wobei die Gase die Porenbildung in der umgebenden Matrix befördern.

Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Behandlung unter Sauerstoffausschluss bei einer Temperatur von 400 – 1600 °C, bevorzugt 400°C – 1450 °C, besonders bevorzugt von 600

°C – 1450 °C, äußerst bevorzugt 800 °C – 1350 °C, z.B. 800 °C - 1000 °C. Die Dauer der thermischen Behandlung kann 1 s bis 240 h, bevorzugt 1 s bis 72 h, besonders bevorzugt 1 s bis 24 h, äußerst bevorzugt 1 s bis 12 h betragen. Unter Sauerstoffausschluss wird im Rahmen dieser Erfindung verstanden, dass durch Reaktionen mit Sauerstoff maximal 10% des zu erwartenden Produktes in Nebenreaktionen mit Sauerstoff abreagieren.

Unter einer thermischen Behandlung wird im Rahmen dieser Erfindung ein Verfahren verstanden, bei dem die Probe bis zu der gewählten Temperatur erwärmt wird. Unter der Dauer wird im Rahmen der Erfindung die Zeit bis zum Erreichen der Temperatur verstanden. Das Erzeugen des Kompositmaterials kann neben der thermischen Behandlung auch andere Verfahrensschritte umfassen, beispielsweise ein Durchmischen und/oder Begasen der Mischung.

Durch die thermische Behandlung wird der Kohlenstoff-Precursor zusammen mit dem porösen Material und/oder dem porenerzeugenden Precursor durch Pyrolyse in eine kohlenstoffbasierte Matrix umgesetzt, die poröse, für Xylol bei der pyknometrischen Bestimmung der Dichte mindestens teilweise unzugängliche Matrixbereiche aufweist.

Die Erfindung betrifft auch ein Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial, z.B. ein oben angegebenes erfindungsgemäßes Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Kompositmaterials, einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, einer erfindungsgemäßen Elektrode oder einer erfindungsgemäßen Batterie zur Erzeugung eines elektrischen Stromes, z.B. für eine mit Hilfe von elektrischem Strom betriebene Vorrichtung, wie z.B. einen tragbaren Computer, ein Elektrofahrzeug oder ein Mobiltelefon.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiele

Herstellung von Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialien

Es wurde eine Suspension von Silicium-Nanopartikeln (mittlere Partikelgröße d₅₀ von ca. 100-200 nm, metallische Verunreinigungen < 3 Gew. %, nichtmetallische Verunreinigungen 5-15 Gew. %, kommerziell erhältlich z.B. von Alfa Aesar oder Sigma-Aldrich) in Hexylalkohol in flüssiges Pech eingemischt. Zur erhaltenen Mischung wurde eine Suspension von ultrafeinem Kohlenstoffpulver in Hexylalkohol gegeben. Als ultrafeine Kohlenstoffpulver (mittleren Partikelgrößen je ca. 400 nm) wurden jeweils Petrolkoks und/oder carbonisierter Novolak eingesetzt, einzeln oder in Kombination.

Die pyknometrisch mit Xylol bestimmte Dichte des eingesetzten carbonisierten Novolaks betrug 1,526 g/cm³.

Die mit den Suspensionen eingetragenen Lösungsmittel wurden unter ständigem Rühren bei erhöhten Temperaturen entfernt. Das Rühren wurde fortgesetzt, bis die Viskosität hoch genug war, um ein selbständiges Entmischen ausschließen zu können. Die Temperatur wurde dabei kontinuierlich erhöht, bis auf eine Zieltemperatur im Bereich von 170 °C bis 190 °C.

Die anschließende thermische Behandlung erfolgt unter Stickstoff-Atmosphäre. Die Ofentemperatur wurde über einen Zeitraum von 24 bis 30 Stunden hinweg auf eine Zieltemperatur von 900 °C erhöht, die Zieltemperatur wurde anschließend für 8 Stunden gehalten.

Es wurden fünf Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialien hergestellt, wobei das Verhältnis des Massenanteils der kohlenstoffbasierten Matrix zum Massenanteil des Siliciums bei jedem erhaltenen Kompositmaterial je 2:1 betrug.

Die für die Herstellung eingesetzten Mengen an Pech, ultrafeinen Kohlenstoffpulvern und Silicium-Nanopartikeln wurden dementsprechend gewählt. Bei der Festlegung der jeweils eingesetzten Mengen der Ausgangsstoffe wurden die während der Carbonisierung auftretenden Massenverluste eingerechnet, die bei der Umsetzung des Pechs zu kohlenstoffbasiertem Matrixmaterial unter den für die thermische Behandlung gewählten Bedingungen auftreten.

Bei vier der fünf Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialien ging ein Anteil der kohlenstoffbasierten Matrix auf das eingesetzte ultrafeine Kohlenstoffpulver zurück, wobei der hierauf zurückgehende Anteil sich je unterschiedlich zusammensetzte, wie in der nachfolgenden Tabelle gezeigt:

5

Kompositmaterial	ultrafeines Kohlenstoffpulver	
	davon carbonisierter Novolak [Gew.-% bezogen auf die Masse des Kompositmaterials]	davon Petrolkoks [Gew.-% bezogen auf die Masse des Kompositmaterials]
1 (C-Si 00-15)	0	15
2 (C-Si 05-10)	5	10
3 (C-Si 10-05)	10	5
4 (C-Si 15-00)	15	0

Ein fünftes Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial (C-Si 20-00) wurde nach demselben Verfahren so hergestellt, dass das Verhältnis des Massenanteils der kohlenstoffbasierten Matrix zum Massenanteil des Siliciums im erhaltenen Komposit ebenfalls 2:1 betrug. Als ultrafeines Kohlenstoffpulver wurde nur carbonisierter Novolak zugesetzt. Der carbonisierte Novolak wurde in größerer Menge zugesetzt, als bei den anderen Kompositmaterialien. Ein Anteil der kohlenstoffbasierten Matrix ging auf den carbonisierten Novolak zurück. Dieser Anteil betrug 20 Gew.-% der Masse des Kompositmaterials.

10

15

Mahlung der Kompositmaterialien

Die Kompositmaterialien wurden mit der Luftstrahlmühle 100 AFG-R an der Multiprozessanlage MPS der Firma Hosokawa Alpine gemahlen. Bei 5,8 bar Mahldruck mit Düsen mit 1,9 mm Durchmesser und bei einer Siebzahl von 9000 upm wurde je ein gemahlenes Kompositmaterial am Zyklon erhalten.

20

Auftrennung der gemahlenen Kompositmaterialien in Grobanteil und Feinanteil

Ein Feinanteil mit mittlerer Kompositmaterialpartikelgröße $d_{50,k}$ von ca. 3 μm wurde ausgehend von jedem gemahlenen Kompositmaterial erhalten, indem man die gemahlenen Kompositmaterialien erneut durch die Luftstrahlmühle führte (Mahldruck: 1 bar, Sieb: 21500

25

rpm). Aufgrund des geringen Mahldrucks erfolgte im Wesentlichen keine weitere Mahlung. Der jeweilige Feinanteil des Materials wurde im Zyklon aufgefangen, der jeweilige Grobanteil (mit mittlerer Kompositmaterialpartikelgröße d_{50k} von ca. 8 μm) wurde aus der Mahlkammer der Luftstrahlmühle entnommen.

5

Pyknometrisch bestimmte Dichten

Die mit Xylol pyknometrisch gemäß DIN 51901-2006 bestimmten Dichten der Grobanteile sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben. Unter Berücksichtigung des Massenanteils kohlenstoffbasierter Matrix zum Massenanteil des Siliciums von je 2:1 ergibt sich eine Referenzdichte ρ_r von 2,08 g/cm^3 , wenn man die beiden Massenanteile in die Gleichung aus Anspruch 1 einsetzt. In der Tabelle sind außerdem die mit den Kompositmaterialien vor Auftrennung in Grob- und Feinanteil gemessenen Entladekapazitäten und Coulomb-Effizienzen angegeben.

15

Kompositmaterial	Pyknometrisch bestimmte Dichte [g/cm^3]	% von ρ_r	Entlade-ka- pazität [mAh/g]	Coulomb- Effizienz [%]
1 (C-Si 00-15)	1,916	92,2	1140	85,7
2 (C-Si 05-10)	1,888	90,8	1203	85,6
3 (C-Si 10-05)	1,873	90,1	1268	84,7
4 (C-Si 15-00)	1,849	89,0	1280	84,7
5 (C-Si 20-00)	1,835	88,3	1180	84,2

Je höher der Anteil an dem porösen, carbonisiertem Novolak ist, desto weiter liegt die pyknometrisch bestimmte Dichte unter ρ_r .

20

Bestimmung von Entladekapazität und Coulomb-Effizienz

Es wurden Elektroden hergestellt und diese anschließend in Labor-Halbzellen (Knopfzellen 2016) mit einem Maccor 4000 Batterietestgerät analysiert. Für die Elektrodenherstellung wurden je 80 Massenanteile des Kompositmaterials mit 8 Massenanteilen CMC Binder (ca. 700.000 g/mol , kommerziell erhältlich von Acros), 12 Massenanteilen Leitruß Super P (kommerziell erhältlich von Imerys) mit deionisiertem Wasser zu einer Tinte vermischt. Die

25

Menge an Wasser wurde je nach Bedarf zur Einstellung der Viskosität der jeweiligen Tinte gewählt. Die Tinte wurde mit einem Tisch-Filmziehgerät mit definierter Rakel-Spalthöhe für die gewünschte Flächenmassen-Beladung auf eine Kupferfolie (rau, Dicke 20 µm, kommerziell erhältlich von Schlenk) beschichtet. Die Beschichtung wurde kontrolliert getrocknet und anschließend davon runde Elektrodenplättchen (Durchmesser 14 mm) passend für 2016-Knopfzellen (Werkzeuge und Gehäuseteile für den Knopfzellenbau alle kommerziell erhältlich von Hohsen) ausgestanzt. Durch Wiegen wurde die Elektrodenmasse auf der Kupferfolie bestimmt, wozu die Masse des Kupfers vom Gewicht des Elektrodenplättchens subtrahiert wurde. Die Elektrodenplättchen wurden getrocknet (Vakuum, > 110°C) und anschließend in einer Argon-gefüllten Glovebox mit rund ausgestanzter Lithiumfolie (Durchmesser 16 mm, kommerziell erhältlich von Alfa Aesar) als Gegenelektrode und einem Separator (GF/D, kommerziell erhältlich von Whatman) und einem Elektrolyten zu Knopfzellen (Halbzellen) gebaut. Der Elektrolyt (fertig gemischt kommerziell von UBE) hatte folgende Zusammensetzung: 1 mol/L Lithiumhexafluorophosphat gelöst in Ethylencarbonat:Ethylmethylcarbonat (1:1, vol.) + 2% Vinylencarbonat + 10% Fluoroethylen-carbonat.

Die Zellen wurden an einem Batterietestgerät (Maccor, Series 4000) kontrolliert geladen und entladen ("zyklisiert"), wobei die Lithium-Gegenelektrode in dem Halbzellenaufbau auch als Potentialreferenz diente. Der Batterietest wurde wie folgt durchgeführt: Formierung (3 Zyklen): Laden: 0,1 C CC bis 20 mV, CV bis C/100; Entladen: 0,1 C CC bis 1,5 V. Zyklisierung (nach der Formierung): Laden: 0,5 C CC bis 20 mV, CV bis C/20; Entladen: 0,5 C CC bis 1,5 V (CC = constant current, CV = constant voltage). Die angegebenen Entladekapazitäten und Coulomb-Effizienzen wurden jeweils im ersten Formierungszyklus bestimmt.

Es wurde gefunden, dass die Entladekapazität mit abnehmender pyknometrischer Dichte zunimmt. Eine solche Zunahme der Entladekapazität war nicht zu erwarten, da in sämtlichen Kompositmaterialien dieselbe Menge an potenziell zur Aufnahme und Abgabe von Lithium in Betracht kommendem Material vorlag.

Der von Kompositmaterial 1 zu Kompositmaterial 5 immer weiter zunehmende Anteil an für Xylol bei der pyknometrischen Bestimmung der Dichte mindestens teilweise unzugängliche Matrixbereichen (siehe von oben nach unten abnehmende Dichte in der 2. Spalte von links)

fürte überraschenderweise nicht zu einer ausgeprägten Abnahme der Coulomb-Effizienz (siehe Spalte ganz rechts). Es wird vermutet, dass die eingebrachten Poren zwar die mit der Beladung von Si mit Li einhergehende Volumenexpansion sehr gut kompensieren. Jedoch scheint die für den Elektrolyt zugängliche Oberfläche nicht in gleichem Maße erhöht zu werden, so dass die Effizienz trotz der porösen Matrixanteile nur in sehr geringem Umfang verschlechtert wird.

Für Materialien 1 und 2 wurden 80% der Anfangskapazität nach ca. 20-30 Zyklen unterschritten, wohingegen 80% der Anfangskapazität für Materialien 3 bis 5 erst nach 30-45 Zyklen unterschritten wurden.

Auch erste Messdaten mit erfindungsgemäßen Zusammensetzungen deuten darauf hin, dass die Kapazität mit fortdauernder Zyklisierung weniger stark abnimmt als bei nicht erfindungsgemäßen, porenfreien oder porenarmen Zusammensetzungen des Stands der Technik. Dies scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass die porösen Bereiche eine mit der Aufnahme von Lithium in das Silicium einhergehende Expansion des Volumens der Siliciumpartikel teilweise kompensieren können, wodurch nur ein geringerer Anteil der Kompositpartikel bei der Zyklisierung zerbricht.

Patentansprüche

1. Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial, umfassend in eine kohlenstoffbasierte Matrix eingebettete Siliciumpartikel, wobei die kohlenstoffbasierte Matrix poröse, für Xylol bei der pyknometrischen Bestimmung der Dichte mindestens teilweise unzugängliche Matrixbereiche aufweist und die pyknometrisch in Xylol bestimmte Dichte des Kompositmaterials geringer ist, als die nach folgender Gleichung berechnete Referenzdichte ρ_r :

$$\rho_r = \frac{1,95 x_C + 2,336 x_{Si}}{x_C + x_{Si}}$$

wobei

x_C der Massenanteil der kohlenstoffbasierten Matrix an der Gesamtmasse des Kompositmaterials ist, und

x_{Si} der Massenanteil des Siliciums an der Gesamtmasse des Kompositmaterials ist.

2. Kompositmaterial nach Anspruch 1, wobei x_{Si} mehr als 10 Gew.-% beträgt.
3. Kompositmaterial nach Anspruch 1 in Form von Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialpartikeln.
4. Kompositmaterial nach Anspruch 3, wobei auch nach Mahlung der Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialpartikel auf die Hälfte der mittleren Kompositmaterialpartikelgröße (d_{50}), die bei der Mahlung angefallenen Partikel eine pyknometrisch in Xylol bestimmte Dichte des Kompositmaterials aufweisen, die geringer ist, als die Referenzdichte ρ_r .
5. Kompositmaterial nach Anspruch 3 in Form von Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial(sub)mikropartikeln.
6. Kompositmaterial nach Anspruch 3, wobei die mittlere Kompositmaterialpartikelgröße d_{50_K} höchstens 50 μm beträgt.
7. Kompositmaterial nach Anspruch 3, wobei die mittlere Kompositmaterialpartikelgröße d_{50_K} im Bereich von 0,5 bis 60 μm liegt.

8. Kompositmaterial nach Anspruch 3, bei dem das durch Multiplikation der mittleren Kompositmaterialpartikelgröße d_{50_k} mit der BET-Oberfläche erhaltene Produkt höchstens $0,001 \text{ m}^3/\text{g}$ beträgt.
- 5
9. Kompositmaterial nach Anspruch 1, wobei die Siliciumpartikel Silicium-Nanopartikel sind.
10. Kompositmaterial nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis der mittleren Siliciumpartikelgröße $d_{50_{Si}}$ zur mittleren Kompositmaterialpartikelgröße d_{50_k} im Bereich von 0,0005 bis 0,1 liegt.
- 10
11. Kompositmaterial nach Anspruch 1, wobei die pyknometrisch in Xylol bestimmte Dichte des Kompositmaterials höchstens 93 % von ρ_r beträgt.
- 15
12. Zusammensetzung umfassend ein in Form von Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialpartikeln vorliegendes Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche und Graphitpartikel.
- 20
13. Elektrode, aufweisend ein Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung nach Anspruch 12 und einen elektrisch leitfähigen Träger.
14. Batterie aufweisend mindestens eine Elektrode nach Anspruch 13.
- 25
15. Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei
- eine Mischung umfassend
- Silicium,
- einen Kohlenstoff-Precursor und
- 30 ein poröses Material, und/oder porenerzeugenden Precursor thermisch behandelt wird.

16. Verwendung des Kompositmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 11, einer Zusammensetzung nach Anspruch 12, einer Elektrode nach Anspruch 13 oder einer Batterie nach Anspruch 14 zur Erzeugung eines elektrischen Stromes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/084879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/133**(2010.01)i; **H01M 4/1395**(2010.01)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	DE 102009033739 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 27 January 2011 (2011-01-27) [0052-5]; claims 1, 2 and 6	1-16
X	DE 112012003230 T5 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 29 January 2015 (2015-01-29) figure with [0060]: "example 1"	1-16
X	US 2009029256 A1 (MAH SANG-KOOK [KR] ET AL.) 29 January 2009 (2009-01-29) figure 1 with [0064]f	1-16
A	ZHENG ET AL. "Nano-porous Si/C composites for anode material of lithium-ion batteries" <i>ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 52, No. 19, 03 May 2007 (2007-05-03), pages 5863-5867 DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2007.03.013 ISSN: 0013-4686, XP022059452 the whole document	1-16



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

03 March 2020

Date of mailing of the international search report

16 March 2020

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/EP2019/084879

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	102009033739	A1	27 January 2011	CN	102482095	A	30 May 2012
				DE	102009033739	A1	27 January 2011
				EP	2454192	A1	23 May 2012
				JP	5755227	B2	29 July 2015
				JP	2012533498	A	27 December 2012
				KR	20120039024	A	24 April 2012
				US	2012156493	A1	21 June 2012
				WO	2011006698	A1	20 January 2011
DE	112012003230	T5	29 January 2015	CN	102916167	A	06 February 2013
				DE	112012003230	T5	29 January 2015
				US	2014234721	A1	21 August 2014
				WO	2013017101	A2	07 February 2013
				WO	2013017103	A1	07 February 2013
US	2009029256	A1	29 January 2009	CN	101609891	A	23 December 2009
				JP	5604036	B2	08 October 2014
				JP	2009032693	A	12 February 2009
				KR	20090011888	A	02 February 2009
				US	2009029256	A1	29 January 2009
				US	2012328943	A1	27 December 2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01M4/133 H01M4/1395
 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	DE 10 2009 033739 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 27. Januar 2011 (2011-01-27) [0052-5]; Ansprüche 1, 2 und 6 -----	1-16
X	DE 11 2012 003230 T5 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 29. Januar 2015 (2015-01-29) Fig. 1 mit [0060]: "Beispiel 1" -----	1-16
X	US 2009/029256 A1 (MAH SANG-KOOK [KR] ET AL) 29. Januar 2009 (2009-01-29) Fig. 1 mit [0064]f -----	1-16
	-/-	



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

3. März 2020

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/03/2020

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ZHENG ET AL: "Nano-porous Si/C composites for anode material of lithium-ion batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 52, Nr. 19, 3. Mai 2007 (2007-05-03), Seiten 5863-5867, XP022059452, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2007.03.013 das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/084879

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009033739 A1	27-01-2011	CN 102482095 A	30-05-2012
		DE 102009033739 A1	27-01-2011
		EP 2454192 A1	23-05-2012
		JP 5755227 B2	29-07-2015
		JP 2012533498 A	27-12-2012
		KR 20120039024 A	24-04-2012
		US 2012156493 A1	21-06-2012
		WO 2011006698 A1	20-01-2011

DE 112012003230 T5	29-01-2015	CN 102916167 A	06-02-2013
		DE 112012003230 T5	29-01-2015
		US 2014234721 A1	21-08-2014
		WO 2013017101 A2	07-02-2013
		WO 2013017103 A1	07-02-2013

US 2009029256 A1	29-01-2009	CN 101609891 A	23-12-2009
		JP 5604036 B2	08-10-2014
		JP 2009032693 A	12-02-2009
		KR 20090011888 A	02-02-2009
		US 2009029256 A1	29-01-2009
		US 2012328943 A1	27-12-2012
