

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. August 2018 (16.08.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/145747 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/052864

(22) Internationales Anmeldedatum:

09. Februar 2017 (09.02.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: BERNHARD, Rebecca; Pfeuferstraße 33,
81373 München (DE). JANTKE, Dominik; Daitenhause-
ner Str. 53, 85386 Eching (DE).

(74) Anwalt: EGE, Markus et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-
Seidel-Platz 4, 81737 München (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, 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,

(54) Title: REDISPERSIBLE PARTICLES BASED ON SILICON PARTICLES AND POLYMERS

(54) Bezeichnung: REDISPERGIERBARE PARTIKEL BASIEREND AUF SILICIUMPARTIKELN UND POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to methods for producing redispersible particles based on silicon particles and polymers, characterised in that a) mixtures containing silicon particles with average particle diameters d_{50} of > 600 nm, one or more polymers containing functional groups selected from the group comprising carboxyl-, ester-, alkoxy-, amide-, imide- und hydroxy-groups, as well as one or more solvents are dried; and subsequently b) a thermal treatment is carried out at a temperature of 80°C until below the decomposition temperature of the polymers.

(57) Zusammenfassung: Ein Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass a) Mischungen enthaltend Siliciumpartikel mit durchschnittlichen Partikeldurchmessern d_{50} von > 600 nm, ein oder mehrere Polymere enthaltend funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Carboxyl-, Ester-, Alkoxy-, Amid-, Imid- und Hydroxy-Gruppen sowie ein oder mehrere Lösungsmittel getrocknet werden und danach b) eine thermische Behandlung bei einer Temperatur von 80°C bis unterhalb der Zersetzungstemperatur der Polymere durchgeführt wird.



WO 2018/145747 A1

Redispergierbare Partikel basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren

Die Erfindung betrifft redispergierbare Partikel basierend auf
5 Siliciumpartikeln und Polymeren, Verfahren zu deren Herstellung
sowie deren Verwendung zur Herstellung von Elektrodenmaterialien für Lithiumionen-Batterien, insbesondere zur Herstellung der negativen Elektroden von Lithiumionen-Batterien.

10 Wiederaufladbare Lithiumionen-Batterien sind heute die praxistauglichen elektrochemischen Energiespeicher mit den höchsten gravimetrischen Energiedichten. Eine besonders hohe theoretische Materialkapazität weist Silicium (4200 mAh/g) auf und ist deswegen als Aktivmaterial für Anoden von Lithiumionen-Batterien besonders geeignet. Die Herstellung von Anoden erfolgt
15 über Anodentinten, in denen die einzelnen Bestandteile des Anodenmaterials in einem Lösungsmittel dispergiert sind. Im industriellen Maßstab wird als Lösungsmittel hierfür aus ökonomischen und ökologischen Gründen zumeist Wasser eingesetzt. Die
20 Oberfläche von Silicium ist jedoch gegenüber Wasser sehr reaktiv und wird bei Wasserkontakt oxidiert unter Bildung von Siliciumoxiden und Wasserstoff. Die Wasserstofffreisetzung führt in der Verarbeitung der Anodentinten zu erheblichen Schwierigkeiten. Beispielsweise können solche Tinten auf Grund eingeschlossener Gasblasen inhomogene Elektrodenbeschichtungen ergeben.
25 Zudem macht die Wasserstoffbildung aufwändige sicherheitstechnische Schutzmaßnahmen erforderlich. Eine unerwünschte Oxidation von Silicium führt letztlich auch zur Verringerung des Siliciumanteils in der Anode, was die Kapazität der Lithiumionen-Batterie reduziert.
30

Zur Reduzierung der Wasserstoffbildung bei der Verarbeitung von wässrigen Anodentinten lehrt Toudjine (Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162, Seiten A1466 bis A1475), zuerst
35 die Oberfläche der Siliciumpartikel durch Vorbehandlung mit Wasser oder Luft bei erhöhten Temperaturen gezielt zu oxidieren und erst danach die so behandelten Siliciumpartikel in wässrige Anodentinten einzuarbeiten. Toudjine beschreibt aggregierte

Siliciumpartikel mit durchschnittlichen Partikelgrößen von 150 nm und spezifischen Oberflächen BET von $14 \text{ m}^2/\text{g}$. Nach Luftoxidation haben die Siliciumpartikel einen SiO_2 -Gehalt von 11 Gew.-%. Der hohe Sauerstoffgehalt der Partikel führt zwangsläufig zu einem niedrigen Anteil an elementarem Silicium. So hohe Siliciumdioxid-Anteile führen zu hohen initialen Kapazitätsverlusten.

K. Zaghbi, Hydro-Québec, stellte in einem Vortrag (Konferenz DoE Annual Merit Review, 6. bis 10. Juni 2016, Washington D.C. USA, Beitrag es222) eine Reihe von alternativen Ansätzen für die Verringerung der Bildung von Wasserstoff aus wässrigen Siliciumpartikeldispersionen zur Diskussion, wie beispielsweise das Beschichten der Oberflächen der Siliciumpartikel, oder die Zugabe von pH-kontrollierenden Additiven, oder die Oxidation der Oberfläche der Siliciumpartikel, oder das Altern der Siliciumpartikel.

Lithiumionen-Batterien mit Siliciumpartikel enthaltenden Anodenmaterialien sind auch aus der EP1313158 bekannt. Die Siliciumpartikel der EP1313158 haben durchschnittliche Partikelgrößen von 100 bis 500 nm. Größere Partikelgrößen werden als nachteilig für die Coulomb-Effizienz entsprechender Batterien erachtet. Die Herstellung der Partikel erfolgte durch Mahlung und anschließende oxidative Behandlung mit Sauerstoff-haltigen Gasen oder anschließende Beschichtung mit Polymeren. Zur Polymerbeschichtung empfiehlt EP1313158 auch, ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von Siliciumpartikeln zu polymerisieren.

Die DE102015215415.7 (Anmeldenummer) beschreibt den Einsatz von Silicium-Partikeln mit einer volumengewichteten Partikelgrößenverteilung von $d_{10} \geq 0,2 \text{ }\mu\text{m}$ und $d_{90} \leq 20,0 \text{ }\mu\text{m}$ sowie eine Breite $d_{90}-d_{10} \leq 15 \text{ }\mu\text{m}$ in Anodenmaterialien für Lithiumionen-Batterien.

Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe für die vorliegende Erfindung, Siliciumpartikel bereitzustellen, die bei Einsatz in wässrigen Tintenformulierungen zur Herstellung von Anoden für Lithiumionen-Batterien zu keiner oder einer möglichst geringen

Wasserstoffbildung führen, insbesondere kein Aufschäumen von wässrigen Tintenformulierungen oder keine schlechte Pumpbarkeit der Tinten bewirken, und zudem das vorteilhafte Einbringen möglichst hoher Siliciumanteile in die Anoden ermöglichen sowie
5
möglichst homogene Anodenbeschichtungen ergeben sollen. Die Aufgabe sollte vorzugsweise auch für Tintenformulierungen mit neutralen pH-Werten gelöst werden. Darüber hinaus sollte nach Möglichkeit auch eine Verbesserung der elektrochemischen Performance entsprechender Lithiumionen-Batterien mit Siliciumpartikel
10 enthaltenden Anoden erreicht werden.

Ein Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass

- 15 a) Mischungen enthaltend Siliciumpartikel mit durchschnittlichen Partikeldurchmessern d_{50} von > 600 nm, ein oder mehrere Polymere enthaltend funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Carboxyl-, Ester-, Alkoxy-, Amid-, Imid- und Hydroxy-Gruppen sowie ein oder mehrere Lösungsmittel getrocknet
20 werden und danach
- b) eine thermische Behandlung bei einer Temperatur von 80°C bis unterhalb der Zersetzungstemperatur der Polymere durchgeführt wird.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind redispergierbare Partikel basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren erhältlich nach dem vorgenannten, erfindungsgemäßen Verfahren.

Bei den redispergierbaren Partikeln aus Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich allgemein um Polymerbeschichtete Siliciumpartikel. In Folge der thermischen Behandlung in Schritt b) sind die Polymere in vorteilhafter Weise mit den Siliciumpartikeln verbunden. Dies manifestiert sich beispielsweise dadurch, dass die in Schritt b) erhaltenen Partikel
30 nach Redispergierung in Wasser bei Raumtemperatur und pH 7
35 stabil sind und im Wesentlichen keine Polymere freisetzen. Die Produkte aus Schritt b) können deswegen auch als abwaschstabil eingestuft werden. Dahingegen lösen sich unter solchen Bedin-

gungen die Trocknungsprodukte aus Schritt a) ganz oder zumindest teilweise in ihre Ausgangsbestandteile auf, nämlich in Siliciumpartikel und Polymere. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, könnte eine solche Anbindung über kovalente Bindungen
5 zwischen den Polymeren und der Oberfläche der Siliciumpartikel, beispielsweise durch Silylesterbindungen oder durch Vernetzung der Polymere erfolgen.

Die Polymere enthalten vorzugsweise ein oder mehrere funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Carboxyl- und
10 Hydroxy-Gruppen. Am meisten bevorzugt sind Carboxyl-Gruppen.

Bevorzugte Polymere sind Cellulose, Cellulosederivate, Polymere basierend auf ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Polyacrylsäure oder Polyvinylester, insbesondere Homo- oder Copolymere von Vinylacetat, Polyamide, Polyimide, insbesondere Polyamidimide, und Polyvinylalkohole. Besonders bevorzugte Polymere sind Polyacrylsäure oder deren Salze und insbesondere Cellulose oder Cellulosederivate, wie Carboxymethylcellulose. Am meisten
15 bevorzugt sind Cellulose oder Cellulosederivate, insbesondere Carboxymethylcellulose. Bevorzugt sind auch Salze von Carbonsäure-Gruppen tragenden Polymeren. Bevorzugte Salze sind Alkali-, insbesondere Lithium-, Natrium- oder Kalium-Salze.

Die Polymere enthaltend funktionelle Gruppen sind in den Lösungsmitteln vorzugsweise löslich. Die Polymere sind darin unter Normalbedingungen (23/50) nach DIN50014 vorzugsweise zu
25 mehr als 5 Gew.-% löslich.

Die Mischungen im Schritt a) enthalten vorzugsweise ≤ 95 Gew.%, mehr bevorzugt ≤ 50 Gew.%, noch mehr bevorzugt ≤ 35 Gew.%, besonders bevorzugt ≤ 20 Gew.%, am meisten bevorzugt ≤ 10 Gew.% und am allermeisten bevorzugt ≤ 5 Gew.% Polymere. Die Mischungen im Schritt a) enthalten vorzugsweise $\geq 0,05$ Gew.%, besonders bevorzugt $\geq 0,3$ Gew.% und am meisten bevorzugt ≥ 1 Gew.%
35 Polymere. Die vorgenannten Angaben in Gew.% beziehen sich jeweils auf das Trockengewicht der Mischungen im Schritt a).

Die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der Siliciumpartikel weist Durchmesser-Perzentile d_{50} von vorzugsweise 650 nm bis 15,0 μm , mehr bevorzugt 700 nm bis 10,0 μm , noch mehr bevorzugt 700 nm bis 7,0 μm , besonders bevorzugt 750 nm bis 5,0 μm und am meisten bevorzugt 800 nm bis 2,0 μm auf.

Die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der Siliciumpartikel weist Durchmesser-Perzentile d_{10} von vorzugsweise 0,5 μm bis 10 μm , besonders bevorzugt 0,5 μm bis 3,0 μm und am meisten bevorzugt 0,5 μm bis 1,5 μm auf.

Die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der Siliciumpartikel weist Durchmesser-Perzentile d_{90} von vorzugsweise 2,0 μm bis 20,0 μm , besonders bevorzugt 3,0 bis 15,0 μm und am meisten bevorzugt 5,0 μm bis 10,0 μm auf.

Die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der Siliciumpartikel hat eine Breite $d_{90}-d_{10}$ von vorzugsweise $\leq 20,0 \mu\text{m}$, mehr bevorzugt $\leq 15,0 \mu\text{m}$, noch mehr bevorzugt $\leq 12,0 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $\leq 10,0 \mu\text{m}$ und am meisten bevorzugt $\leq 7,0 \mu\text{m}$.

Die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der Siliciumpartikel ist bestimmbar durch statische Laserstreuung unter Anwendung des Mie-Modells mit dem Messgerät Horiba LA 950 mit Alkoholen, wie beispielsweise Ethanol oder Isopropanol, oder vorzugsweise Wasser als Dispergiermedium für die Siliciumpartikel.

Die Siliciumpartikel sind vorzugsweise nicht agglomeriert, besonders bevorzugt nicht aggregiert.

30

Aggregiert bedeutet, dass sphärische oder weitestgehend sphärische Primärpartikel, wie sie beispielsweise zunächst in Gasphasenprozessen bei der Herstellung der Siliciumpartikel gebildet werden, zu Aggregaten zusammengewachsen sind. Die Aggregierung von Primärpartikeln kann beispielsweise während der Herstellung der Siliciumpartikel in Gasphasenprozessen auftreten. Solche Aggregate können im weiteren Reaktionsverlauf Agglomerate bilden. Agglomerate sind eine lose Zusammenballung von Aggregaten.

Agglomerate können mit typischerweise eingesetzten Knet- und Dispergierverfahren leicht wieder in die Aggregate aufgespalten werden. Aggregate lassen sich mit diesen Verfahren nicht oder nur in geringem Umfang in die Primärpartikel zerlegen. Aggregate und Agglomerate haben auf Grund ihrer Entstehung zwangsläufig ganz andere Sphärizitäten und Kornformen als die bevorzugten Siliciumpartikel. Das Vorliegen von Siliciumpartikeln in Form von Aggregaten oder Agglomeraten kann beispielsweise mittels herkömmlicher Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) sichtbar gemacht werden. Statische Lichtstreuungsmethoden zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilungen oder Partikeldurchmessern von Siliciumpartikeln können dagegen nicht zwischen Aggregaten oder Agglomeraten unterscheiden.

Die BET-Oberflächen der Siliciumpartikel betragen vorzugsweise 0,2 bis 30,0 m²/g, besonders bevorzugt 0,5 bis 20,0 m²/g und am meisten bevorzugt 1,0 bis 15,0 m²/g. Die BET-Oberfläche wird gemäß DIN 66131 (mit Stickstoff) bestimmt.

Die Siliciumpartikel liegen vorzugsweise in splittrigen Kornformen vor. Die Siliciumpartikel haben eine Sphärizität von vorzugsweise $0,3 \leq \psi \leq 0,9$, besonders bevorzugt $0,5 \leq \psi \leq 0,85$ und am meisten bevorzugt $0,65 \leq \psi \leq 0,85$. Siliciumpartikel mit solchen Sphärizitäten sind insbesondere durch Herstellung mittels Mahlprozessen zugänglich. Die Sphärizität ψ ist das Verhältnis aus der Oberfläche einer Kugel gleichen Volumens zur tatsächlichen Oberfläche eines Körpers (Definition von Wadell). Sphärizitäten können beispielsweise aus herkömmlichen REM-Aufnahmen ermittelt werden.

Die Siliciumpartikel basieren vorzugsweise auf elementarem Silicium. Unter elementarem Silicium ist hochreines, polykristallines Silicium, mit geringem Anteil an Fremdatomen (wie beispielsweise B, P, As), gezielt mit Fremdatomen dotiertes Silicium (wie beispielsweise B, P, As), aber auch Silicium aus metallurgischer Verarbeitung, welches elementare Verunreinigung (wie beispielsweise Fe, Al, Ca, Cu, Zr, Sn, Co, Ni, Cr, Ti, C) aufweisen kann, zu verstehen.

Falls die Siliciumpartikel ein Siliciumoxid enthalten, dann liegt die Stöchiometrie des Oxids SiO_x bevorzugt im Bereich $0 < x < 1,3$. Falls die Siliciumpartikel ein Siliciumoxid mit höherer Stöchiometrie enthalten, dann ist dessen Schichtdicke auf der Oberfläche bevorzugt kleiner als 10 nm.

Wenn die Siliciumpartikel mit einem Alkalimetall M legiert sind, dann liegt die Stöchiometrie der Legierung M_ySi bevorzugt im Bereich $0 < y < 5$. Die Siliciumpartikel können gegebenenfalls präolithiert sein. Für den Fall, dass die Siliciumpartikel mit Lithium legiert sind, liegt die Stöchiometrie der Legierung Li_zSi bevorzugt im Bereich $0 < z < 2,2$.

Besonders bevorzugt sind Siliciumpartikel, die ≥ 80 Mol% Silicium und/oder ≤ 20 Mol% Fremdatome, ganz besonders bevorzugt ≤ 10 Mol% Fremdatome enthalten.

Die Oberfläche der Siliciumpartikel kann gegebenenfalls durch eine Oxidschicht oder durch andere anorganische und organische Gruppen abgedeckt sein. Besonders bevorzugte Siliciumpartikel tragen auf der Oberfläche Si-OH- oder Si-H-Gruppen oder kovalent angebundene organische Gruppen, wie beispielsweise Alkohole oder Alkane. Durch die organischen Gruppen kann beispielsweise die Oberflächenspannung der Siliciumpartikel gesteuert werden. Diese kann so an die Lösungsmittel oder Polymere angepasst werden, die bei der Herstellung der redispergierbaren Partikel oder bei der Herstellung der Elektrodenbeschichtungen eingesetzt werden. Entsprechend belegte Oberflächen der Siliciumpartikel können hilfreich sein, die Polymere und die Siliciumpartikel zu stabileren erfindungsgemäßen, redispergierbaren Partikeln zu verknüpfen.

Die Siliciumpartikel können beispielsweise mittels Gasphasenabscheidung oder vorzugsweise durch Mahlprozesse hergestellt werden.

Als Mahlprozesse kommen beispielsweise Trocken- oder vorzugsweise Nassmahlprozesse in Betracht. Hierbei werden vorzugsweise Planetenkugelmühlen, Strahlmühlen, wie Gegenstrahl oder Prallmühlen, oder Rührwerkskugelmühlen eingesetzt.

5

Die Nassmahlung erfolgt im Allgemeinen in einer Suspension mit organischen oder anorganischen Dispergiermedien. Als Dispergiermedien können auch die für Stufe a) genannten Lösungsmittel gewählt werden.

10

Die Mischungen im Schritt a) enthalten vorzugsweise ≥ 5 Gew.%, mehr bevorzugt ≥ 50 Gew.%, noch mehr bevorzugt ≥ 65 Gew.%, besonders bevorzugt ≥ 80 Gew.%, am meisten bevorzugt ≥ 90 Gew.% und am allermeisten bevorzugt ≥ 95 Gew.% Siliciumpartikel. Die Mischungen im Schritt a) enthalten vorzugsweise $\leq 99,95$ Gew.%, besonders bevorzugt $\leq 99,7$ Gew.% und am meisten bevorzugt ≤ 99 Gew.% Siliciumpartikel. Die vorgenannten Angaben in Gew.% beziehen sich jeweils auf das Trockengewicht der Mischungen im Schritt a).

20

Als Lösungsmittel in Schritt a) können organische und/oder anorganische Lösungsmittel eingesetzt werden. Es können auch Gemische aus zwei oder mehr Lösungsmitteln eingesetzt werden. Ein Beispiel für ein anorganisches Lösungsmittel ist Wasser. Organische Lösungsmittel sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Ester oder vorzugsweise Alkohole. Die Alkohole enthalten vorzugsweise 1 bis 7 und besonders bevorzugt 2 bis 5 Kohlenstoffatome. Beispiele für Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Benzylalkohol. Bevorzugt sind Ethanol und 2-Propanol. Kohlenwasserstoffe enthalten vorzugsweise 5 bis 10 und besonders bevorzugt 6 bis 8 Kohlenstoffatome. Kohlenwasserstoffe können beispielsweise aliphatisch oder aromatisch sein. Beispiele für Kohlenwasserstoffe sind Toluol und Heptan. Bei Estern handelt es sich im Allgemeinen um Ester von Carbonsäuren und Alkylalkoholen, wie beispielsweise Ethylacetat.

35

Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser oder Gemische aus Wasser und einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, insbesonde-

re Alkoholen. Bevorzugte Lösungsmittelgemische enthalten Wasser zu vorzugsweise 10 bis 90 Gew.%, besonders bevorzugt 30 bis 80 Gew.% und am meisten 50 bis 70 Gew.%. Bevorzugte Lösungsmittelgemische enthalten vorzugsweise 10 bis 90 Gew.%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.% und am meisten 30 bis 50 Gew.% organische Lösungsmittel, insbesondere Alkohole. Die vorgenannten Angaben in Gew.% beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht der Lösungsmittel in den Mischungen in Schritt a).

Die Mischungen im Schritt a) enthalten vorzugsweise ≥ 10 Gew.%, mehr bevorzugt ≥ 30 Gew.%, besonders bevorzugt ≥ 50 Gew.% und am meisten bevorzugt ≥ 70 Gew.% an Lösungsmittel. Die Mischungen im Schritt a) enthalten vorzugsweise $\leq 99,8$ Gew.%, besonders bevorzugt ≤ 95 Gew.% und am meisten bevorzugt ≤ 90 Gew.% an Lösungsmittel. Die vorgenannten Angaben in Gew.% beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischungen im Schritt a).

In Schritt a) können gegebenenfalls zusätzlich ein oder mehrere Bindemittel eingesetzt werden. Beispiele für solche Bindemittel sind Polyalkylenoxide, wie Polyethylenglykol, Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen, Polyolefine, oder thermoplastische Elastomere, insbesondere Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere. Klarstellend sei angemerkt, dass solche Bindemittel von den in Schritt a) eingesetzten Polymeren enthaltend funktionelle Gruppen verschieden sind. Der Anteil solcher Bindemittel beträgt vorzugsweise ≤ 30 Gew.% und besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polymeren und Bindemitteln in Schritt a). Am meisten bevorzugt werden keine Bindemittel zusätzlich eingesetzt.

Die Mischungen im Schritt a) können zusätzlich ein oder mehrere elektrisch leitende Komponenten und/oder ein oder mehrere Additive enthalten.

Beispiele für elektrisch leitende Komponenten sind Graphitpartikel, Leitruß, Kohlenstoff-Nanoröhrchen oder metallische Partikel, wie beispielsweise Kupferpartikel. Vorzugsweise enthal-

ten die Mischungen im Schritt a) keine elektrisch leitenden Komponenten, insbesondere keinen Graphit.

5 Beispiele für Additive sind Porenbildner, Verlaufsmittel, Dotiermittel oder Stoffe, die die elektrochemische Stabilität der Elektrode in der Batterie verbessern.

Die Mischungen im Schritt a) enthalten vorzugsweise 0 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.% und am meisten bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.% Additive, bezogen auf das Trockengewicht der Mischungen im Schritt a). In einer bevorzugten, alternativen Ausführungsform enthalten die Mischungen im Schritt a) keine Additive.

15 Das Herstellen der Mischungen für Schritt a) kann durch Mischen ihrer einzelnen Bestandteile erfolgen und ist an keine besondere Vorgehensweise gebunden. So können Siliciumpartikel, Polymere und Lösungsmittel sowie optionale weitere Komponenten in beliebiger Reihenfolge gemischt werden. Die Siliciumpartikel
20 und/oder die Polymere können für das Mischen in reiner Form oder vorzugsweise in einem oder mehreren Lösungsmitteln eingesetzt werden. Die Siliciumpartikel werden bevorzugt in Form von Dispersionen, insbesondere alkoholischen Dispersionen eingesetzt. Die Polymere werden vorzugsweise in Form von Lösungen,
25 insbesondere in Form von wässrigen Lösungen eingesetzt. Für das Mischen von Siliciumpartikeln in Form von Dispersionen und/oder Polymeren in Form von Lösungen können auch weitere Lösungsmittel oder zusätzliche Lösungsmittelmengen zugesetzt werden. Die Polymere, gegebenenfalls gelöst oder dispergiert in Lösungsmittel,
30 können auch vor, während oder nach dem Mahlen, insbesondere der Nassvermahlung, einer Siliciumpartikel enthaltenden Suspension zugegeben werden.

Das Mischen kann in gängigen Mischvorrichtungen durchgeführt
35 werden, beispielsweise in Rotor-Stator-Maschinen, Hochenergiemühlen, Planetenknetern, Rührwerkskugelmühlen, Rüttelplatten, Dissolvern, Rollbänken oder Ultraschallgeräten.

Die in Schritt a) zum Trocknen eingesetzten Mischungen liegen bei einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung in einem fließfähigen Zustand vor. Die zu trocknenden Mischungen haben einen pH-Wert von vorzugsweise ≤ 7 (bestimmt bei 20°C, beispielsweise mit dem pH-Meter von WTW pH 340i mit Sonde Sentix RJD).

Das Trocknen in Schritt a) kann beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung, thermischer Trocknung, Trocknung im Vakuum, Kontakttrocknung, Konvektionstrocknung oder mittels Sprühtrocknung erfolgen. Bevorzugt ist die Vakuumkontakttrocknung, besonders bevorzugt die Sprühtrocknung. Es können die hierfür gängigen Anlagen und Bedingungen Anwendung finden.

15

Die Trocknung kann in Umgebungsluft, synthetischer Luft, Sauerstoff oder vorzugsweise in einer Inertgasatmosphäre, beispielsweise in Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erfolgen. Im Allgemeinen wird bei Normaldruck oder bei reduziertem Druck getrocknet. Die Trocknung erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen von $\leq 400^\circ\text{C}$, bevorzugt $\leq 200^\circ\text{C}$ und besonders bevorzugt $\leq 150^\circ\text{C}$. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Trocknung bei Temperaturen von -60°C bis 200°C .

25

Die Gefriertrocknung erfolgt generell bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts der zu trocknenden Mischung, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von -120°C bis 0°C und besonders bevorzugt bei -20°C bis -60°C . Der Druck liegt vorzugsweise zwischen 0,005 und 0,1 mbar.

30

Die Trocknung im Vakuum erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 40°C bis 100°C und Drücken von 1 bis 10^{-3} mbar, insbesondere 100 bis 10^{-3} mbar.

35

Die Sprühtrocknung kann beispielsweise in Sprühtrocknungsanlagen erfolgen, in denen die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgt. Die Eintrittstemperatur der zu trocknenden Mischung in die Sprüh-

trocknungsanlage ist vorzugsweise größer oder gleich der Siedetemperatur der zu trocknenden Mischung und besonders bevorzugt um $\geq 10^\circ\text{C}$ höher als die Siedetemperatur der zu trocknenden Mischung. Beispielsweise beträgt die Eintrittstemperatur vorzugsweise 80°C bis 200°C , besonders bevorzugt 100°C bis 150°C . Die Austrittstemperatur ist vorzugsweise $\geq 30^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $\geq 40^\circ\text{C}$ und am meisten bevorzugt $\geq 50^\circ\text{C}$. Im Allgemeinen liegt die Austrittstemperatur im Bereich von 30°C bis 100°C , bevorzugt von 45°C bis 90°C . Der Druck in der Sprühtrocknungsanlage ist bevorzugt der Umgebungsdruck. In der Sprühtrocknungsanlage haben die versprühten Mischungen Primärtröpfchengrößen von vorzugsweise 1 bis $1000\ \mu\text{m}$, besonders bevorzugt 2 bis $600\ \mu\text{m}$ und am meisten bevorzugt 5 bis $300\ \mu\text{m}$. Über die Einstellungen der Inlet-Temperatur, des Gasflusses (Flow), sowie der Pumprate (Feed), die Wahl der Düse, des Aspirators, die Wahl der Lösungsmittels oder auch der Feststoffkonzentration der Sprühsuspension lassen sich die Größe der Primärpartikel, Restfeuchte im Produkt und die Ausbeute des Produkts in an sich bekannter Weise einstellen. Beispielsweise werden bei höherer Feststoffkonzentration der Sprühsuspension Primärpartikel mit größeren Partikelgrößen erhalten, ein höherer Sprühgasfluss (Flow) führt dagegen zu kleineren Partikelgrößen.

Bei den sonstigen Trocknungsverfahren wird vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 200°C , besonders bevorzugt bei 10°C bis 180°C und am meisten bevorzugt bei 30°C bis 150°C getrocknet. Der Druck bei den sonstigen Trocknungsverfahren beträgt vorzugsweise 0,5 bis 1,5 bar. Die Trocknung kann beispielsweise durch Kontakt mit heißen Oberflächen, Konvektion oder Strahlungswärme erfolgen. Bevorzugte Trockner für die sonstigen Trocknungsverfahren sind Wirbelschichttrockner, Schneckenrockner, Schaufeltrockner und Extruder.

Beim Trocknen werden die Mischungen aus Schritt a) generell im Wesentlichen von Lösungsmittel befreit. Die in Schritt a) nach Durchführung der Trocknung erhaltenen Produkte enthalten vorzugsweise ≤ 10 Gew.-%, mehr bevorzugt ≤ 5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt ≤ 3 Gew.-% und am meisten bevorzugt ≤ 1 Gew.-% Lösungs-

mittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trocknungsprodukte aus Schritt a).

Bei den Produkten aus Schritt a) handelt es sich vorzugsweise
5 um redispergierbare Partikel, insbesondere um in Wasser redispergierbare Partikel. Im Zuge des Redispergierens zerfallen die Trocknungsprodukte aus Schritt a) im Allgemeinen wieder in ihre Ausgangsbestandteile, insbesondere in Siliciumpartikel und die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere. Die im Schritt a) erhaltenen Partikel sind im Allgemeinen nicht mit Kohlenstoff be-
10 schichtet. Die Siliciumpartikel nehmen während der Durchführung von Schritt a) vorzugsweise ≤ 1 Gew.-% Sauerstoff auf (bestimmt wie weiter unten unter der Überschrift „Bestimmung des Sauerstoffgehalts“ angegeben). Besonders bevorzugt haben die im
15 Trocknungsprodukt von Schritt a) enthaltenen Siliciumpartikel im Wesentlichen denselben Sauerstoffgehalt wie die Siliciumpartikel, die in Schritt a) zum Trocknen eingesetzt wurden.

Vorzugsweise werden die Produkte aus Schritt a) unmittelbar in
20 Schritt b) eingesetzt. Schritt b) kann sich auch unmittelbar an Schritt a) anschließen. Die Partikel aus Schritt a) werden also vorzugsweise nicht weiter behandelt vor Einbringen in Schritt b).

25 Die thermische Behandlung in Schritt b) erfolgt bei einer Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur der Polymere. Die Zersetzungstemperatur bezeichnet die Temperatur, oberhalb der sich ein Polymer in Folge thermischer Zersetzung in seinem chemischen Aufbau verändert, beispielsweise durch Abspaltung von
30 kleinen Molekülen, wie Wasser oder Kohlendioxid. Die Zersetzung kann beispielsweise in herkömmlicher Weise mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) indiziert werden.

Die Temperatur für die thermische Behandlung ist vorzugsweise \geq
35 90°C , besonders bevorzugt $\geq 100^{\circ}\text{C}$ und am meisten bevorzugt $\geq 110^{\circ}\text{C}$. Die vorgenannte Temperatur ist vorzugsweise $\leq 250^{\circ}\text{C}$, mehr bevorzugt $\leq 220^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\leq 200^{\circ}\text{C}$, noch mehr bevorzugt $\leq 180^{\circ}\text{C}$ und am meisten bevorzugt $\leq 160^{\circ}\text{C}$.

Die thermische Behandlung in Schritt b) kann in Umgebungsluft, synthetischer Luft, Sauerstoff oder in einer Inertgasatmosphäre, beispielsweise in Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt werden. Bevorzugt ist Luft.

Schritt b) kann unter beliebigen Drücken durchgeführt werden. Vorzugsweise wird bei einem Druck von 0,5 bis 2 bar, insbesondere 0,8 bis 1,5 bar gearbeitet. Besonders bevorzugt wird bei Umgebungsdruck thermisch behandelt.

Die Dauer der thermischen Behandlung kann beispielsweise 1 Minute bis 48 Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 30 Stunden, mehr bevorzugt 10 Minuten bis 24 Stunden und noch mehr bevorzugt 30 Minuten bis 16 Stunden betragen.

Die thermische Behandlung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Bei kontinuierlicher Verfahrensführung beträgt die Dauer der thermischen Behandlung vorzugsweise 1 Minute bis 6 Stunden und besonders bevorzugt 5 Minuten bis 2 Stunden. Im diskontinuierlichen Falle beträgt die Dauer vorzugsweise 1 bis 48 Stunden, besonders bevorzugt 6 bis 30 Stunden und am meisten bevorzugt 12 bis 24 Stunden.

Die thermische Behandlung kann in herkömmlichen Reaktoren durchgeführt werden, beispielsweise in einem Kalzinierofen, Rohrofen, insbesondere einem Drehrohrofen, Wirbelschichtreaktor, Fließbettreaktor oder einem Trockenschrank. Besonders bevorzugt sind Kalzinieröfen, Wirbelschichtreaktoren und Drehrohrofen.

Schritt b) wird vorzugsweise in Abwesenheit von Flüssigkeiten, wie Lösungsmitteln, insbesondere in Abwesenheit von Wasser oder Alkoholen in flüssiger Form, durchgeführt.

Die redispergierbaren Partikel aus Schritt b) sind vorzugsweise in Wasser redispergierbar. Die redispergierbaren Partikel aus Schritt b) sind vorzugsweise nicht agglomeriert, besonders be-

vorzuzug nicht aggregiert. Die im Schritt b) erhaltenen redispersierbaren Partikel sind im Allgemeinen nicht mit Kohlenstoff beschichtet.

5 Die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der redispersierbaren Partikel aus Schritt b) ist bestimmbar durch statische Laserstreuung unter Anwendung des Mie-Modells mit dem Messgerät Horiba LA 950 mit Alkoholen, wie beispielsweise Ethanol oder Isopropanol, oder vorzugsweise Wasser als Dispergiermedium für die redispersierbaren Siliciumpartikel. Die so be-
10 stimmten Partikelgrößenverteilung nehmen vorzugsweise die folgenden Werte für die Durchmesser-Perzentile d_{50} , d_{10} , d_{90} und $d_{90}-d_{10}$ an.

15 Die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der redispersierbaren Partikel aus Schritt b) weist Durchmesser-Perzentile d_{50} von vorzugsweise 650 nm bis 15,0 μm , mehr bevorzugt 700 nm bis 10,0 μm , noch mehr bevorzugt 700 nm bis 7,0 μm , besonders bevorzugt 750 nm bis 5,0 μm und am meisten bevorzugt 800 nm bis
20 2,0 μm auf.

Die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der redispersierbaren Partikel aus Schritt b) weist Durchmesser-Perzentile d_{10} von vorzugsweise 0,5 μm bis 10 μm , besonders bevorzugt 0,5
25 μm bis 3,0 μm und am meisten bevorzugt 0,5 μm bis 1,5 μm auf.

Die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der redispersierbaren Partikel aus Schritt b) weist Durchmesser-Perzentile d_{90} von vorzugsweise 2,0 μm bis 20,0 μm , besonders bevorzugt 3,0
30 bis 15,0 μm und am meisten bevorzugt 5,0 μm bis 10,0 μm auf.

Die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der redispersierbaren Partikel aus Schritt b) hat eine Breite $d_{90}-d_{10}$ von vorzugsweise $\leq 20,0$ μm , mehr bevorzugt $\leq 15,0$ μm , noch mehr bevorzugt $\leq 12,0$ μm , besonders bevorzugt $\leq 10,0$ μm und am meisten
35 bevorzugt $\leq 7,0$ μm .

Die BET-Oberflächen der Siliciumpartikel betragen vorzugsweise 0,2 bis 30,0 m²/g, besonders bevorzugt 0,5 bis 20,0 m²/g und am meisten bevorzugt 1,0 bis 15,0 m²/g. Die BET-Oberfläche wird gemäß DIN 66131 (mit Stickstoff) bestimmt.

5

Die redispergierbaren Partikel aus Schritt b) liegen vorzugsweise in splittrigen Kornformen vor. Die redispergierbaren Partikel aus Schritt b) haben eine Sphärizität von vorzugsweise $0,3 \leq \psi \leq 0,9$, besonders bevorzugt $0,5 \leq \psi \leq 0,85$ und am meisten bevorzugt $0,65 \leq \psi \leq 0,85$. Die Sphärizität ψ ist das Verhältnis aus der Oberfläche einer Kugel gleichen Volumens zur tatsächlichen Oberfläche eines Körpers (Definition von Wadell). Sphärizitäten können beispielsweise aus herkömmlichen REM-Aufnahmen ermittelt werden.

15

Die redispergierbaren Partikel aus Schritt b) enthalten vorzugsweise 50 bis 99,7 Gew.%, mehr bevorzugt 80 bis 99,5 Gew.%, besonders bevorzugt 90 bis 99 Gew.% und am meisten bevorzugt 95 bis 98,5 Gew.% Siliciumpartikel; und vorzugsweise 0,3 bis 50 Gew.%, mehr bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.% und am meisten bevorzugt 1,5 bis 5 Gew.% Polymere; wobei sich die Angaben in Gew.% jeweils auf das Gesamtgewicht der redispergierbaren Partikel beziehen.

25 Die Siliciumpartikel der redispergierbaren Partikel von Schritt b) enthalten vorzugsweise 0,2 bis 6,0 Gew.%, besonders bevorzugt 1,0 bis 4,0 Gew.% Sauerstoff, bezogen auf das Gewicht der Siliciumpartikel der redispergierbaren Partikel von Schritt b).

30 Die Produkte von Schritt b) haben im Vergleich zu den Produkten von Schritt a) ein um vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt 0,2 bis 0,4 Gew.-% geringeren Gehalt an Kohlenstoff, je bezogen auf das Gesamtgewicht der Produkte (bestimmt wie weiter unten unter der
35 Überschrift „Bestimmung des Kohlenstoffgehalts“ angegeben).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wässrige Tintenformulierungen enthaltend ein oder mehrere Bindemittel, gegebenen-

falls Graphit, gegebenenfalls eine oder mehrere weitere elektrisch leitende Komponenten und gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, dadurch gekennzeichnet, dass redispergierbare Partikel aus Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten
5 sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien enthaltend ein oder mehrere Bindemittel, gegebenenfalls Graphit, gegebenenfalls eine oder mehrere
10 re weitere elektrisch leitende Komponenten und gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere redispergierbare Partikel aus Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten sind.

15 Bevorzugte Rezepturen für das Anodenmaterial der Lithium-Ionen-Batterien enthalten vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 85 Gew.-% redispergierbare Partikel aus Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens; 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-% weitere elektrisch leitende Komponenten; 0 bis 80
20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% Graphit; 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Bindemittel; und gegebenenfalls 0 bis 80 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% Additive; wobei sich die Angaben in Gew.-% auf das Gesamtgewicht des Anodenmaterials beziehen und
25 sich die Anteile aller Bestandteile des Anodenmaterials auf 100 Gew.-% aufsummieren.

In einer bevorzugten Rezeptur für das Anodenmaterial ist der Anteil von Graphitpartikeln und weiteren elektrisch leitenden
30 Komponenten in Summe mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Anodenmaterials.

Die Anodentinte weist einen pH-Wert auf von vorzugsweise 5,5 bis 8,5 und besonders bevorzugt 6,5 bis 7,5 (bestimmt bei 20°C,
35 beispielsweise mit dem pH-Meter von WTW pH 340i mit Sonde Sentix RJD).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Lithium-Ionen-Batterien umfassend eine Kathode, eine Anode, einen Separator und einen Elektrolyt, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode auf dem vorgenannten, erfindungsgemäßen Anodenmaterial basiert.

5

Neben den redispergierbaren Partikeln aus Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Anodenmaterialien und Lithium-Ionen-Batterien die hierfür gängigen Ausgangsmaterialien eingesetzt werden und die hierfür üblichen Verfahren zur Herstellung der Anodenmaterialien und Lithium-Ionen-Batterien Anwendung finden, wie beispielsweise in der Patentanmeldung mit der Anmeldenummer DE 102015215415.7 beschrieben.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Lithium-Ionen-Batterien umfassend eine Kathode, eine Anode, einen Separator und einen Elektrolyt, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode auf dem vorgenannten, erfindungsgemäßen Anodenmaterial basiert;
20 und das Anodenmaterial der vollständig geladenen Lithium-Ionen-Batterie nur teilweise lithiiert ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zum Betreiben von Lithium-Ionen-Batterien umfassend eine
25 Kathode, eine Anode, einen Separator und einen Elektrolyt, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode auf dem vorgenannten, erfindungsgemäßen Anodenmaterial basiert; und
das Anodenmaterial beim vollständigen Laden der Lithium-Ionen-
30 Batterie nur teilweise lithiiert wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Anodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien, die so konfiguriert sind, dass die Anodenmaterialien im vollständig geladenen Zustand der Lithium-Ionen-Batterien nur teilweise lithiiert sind.
35

Bevorzugt ist also, dass das Anodenmaterial, insbesondere die erfindungsgemäßen redispergierbaren Partikeln aus Schritt b), in der vollständig geladenen Lithium-Ionen-Batterie nur teilweise lithiiert ist. Vollständig geladen bezeichnet den Zustand der Batterie, in dem das Anodenmaterial der Batterie ihre höchste Beladung an Lithium aufweist. Teilweise Lithiierung des Anodenmaterials bedeutet, dass das maximale Lithiumaufnahmevermögen der Siliciumpartikel im Anodenmaterial nicht ausgeschöpft wird. Das maximale Lithiumaufnahmevermögen der Siliciumpartikel entspricht allgemein der Formel $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ und beträgt somit 4,4 Lithiumatome pro Siliciumatom. Dies entspricht einer maximalen spezifischen Kapazität von 4200 mAh pro Gramm Silicium.

Das Verhältnis der Lithiumatome zu den Siliciumatomen in der Anode einer Lithium-Ionen-Batterie (Li/Si-Verhältnis) kann beispielsweise über den elektrischen Ladungsfluss eingestellt werden. Der Lithiierungsgrad des Anodenmaterials beziehungsweise der im Anodenmaterial enthaltenen Siliciumpartikel ist proportional zur geflossenen elektrischen Ladung. Bei dieser Variante wird beim Laden der Lithium-Ionen-Batterie die Kapazität des Anodenmaterials für Lithium nicht voll ausgeschöpft. Dies resultiert in einer teilweisen Lithiierung der Anode.

Bei einer alternativen, bevorzugten Variante wird das Li/Si-Verhältnis einer Lithium-Ionen-Batterie durch das Zellbalancing eingestellt. Hierbei werden die Lithium-Ionen-Batterien so ausgelegt, dass das Lithiumaufnahmevermögen der Anode vorzugsweise größer ist als das Lithiumabgabevermögen der Kathode. Dies führt dazu, dass in der vollständig geladenen Batterie das Lithiumaufnahmevermögen der Anode nicht voll ausgeschöpft ist, d.h. dass das Anodenmaterial nur teilweise lithiiert ist.

Bei der erfindungsgemäßen teilweisen Lithiierung beträgt das Li/Si-Verhältnis im Anodenmaterial im vollständig geladenen Zustand der Lithium-Ionen-Batterie vorzugsweise $\leq 2,2$, besonders bevorzugt $\leq 1,98$ und am meisten bevorzugt $\leq 1,76$. Das Li/Si-Verhältnis im Anodenmaterial im vollständig geladenen Zustand

der Lithium-Ionen-Batterie ist vorzugsweise $\geq 0,22$, besonders bevorzugt $\geq 0,44$ und am meisten bevorzugt $\geq 0,66$.

Die Kapazität des Siliciums des Anodenmaterials der Lithium-Ionen-Batterie wird vorzugsweise zu $\leq 50\%$, besonders bevorzugt zu $\leq 45\%$ und am meisten bevorzugt zu $\leq 40\%$ genutzt, bezogen auf eine Kapazität von 4200 mAh pro Gramm Silicium.

Der Lithiierungsgrad von Silicium beziehungsweise die Ausnutzung der Kapazität von Silicium für Lithium (Si-Kapazitätsnutzung α) kann beispielsweise bestimmt werden, wie in der Patentanmeldung mit der Anmeldenummer DE 102015215415.7 auf Seite 11, Zeile 4 bis Seite 12, Zeile 25 beschrieben, insbesondere an Hand der dort genannten Formel für die Si-Kapazitätsnutzung α und den ergänzenden Angaben unter den Überschriften „Bestimmung der Delithierungs-Kapazität β “ und „Bestimmung des Si-Gewichtsanteils ω_{Si} “ („incorporated by reference“).

Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen redispergierbaren Partikel aus Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in Wasser, insbesondere in wässrigen Tintenformulierungen für Anoden von Lithiumionen-Batterien, in besonderem Maße stabil und neigen unter solchen Bedingungen wenig oder gar nicht zur Wasserstoffbildung. Dies gilt in besonderem Maße bei neutralen pH-Werten und bei Raumtemperatur. Dies ermöglicht eine Verarbeitung ohne ein Aufschäumen der wässrigen Tintenformulierung und die Herstellung von besonders homogenen bzw. Gasblasen-freien Anoden. Das im erfindungsgemäßen Verfahren als Edukt eingesetzte Silicium und auch das Trocknungsprodukt aus Schritt a) generieren dagegen in Wasser große Mengen an Wasserstoff.

Im Stand der Technik wird vielfach gelehrt, die Wasserstoffbildung in wässrigen Tintenformulierungen zu reduzieren, indem Siliciumpartikel eingesetzt werden, die an der Oberfläche oxidiert und damit gegenüber Reaktionen mit Wasser passiviert sind. Nachteiliger Weise haben Siliciumpartikel mit höherem Oxidationsgrad zwangsläufig einen niedrigeren Anteil an elementarem Silicium und damit auch eine niedrigere Speicherkapazität

für Lithiumionen und ergeben damit Lithiumionen-Batterien mit niedrigeren Energiedichten. Weiterhin erhöht eine zunehmende Siliciumdioxidschicht die initialen Verluste. Nachteiliger Weise wirkt Siliciumdioxid zudem noch als elektrochemischer Isolator. Beim erfindungsgemäßen Ansatz kann auf eine Passivierung der Siliciumpartikel mittels Oxidation verzichtet werden, so dass die Energiedichten entsprechender Lithiumionen-Batterien und die elektrochemische Leitfähigkeit gesteigert werden können sowie die initialen Verluste reduziert werden können.

Zudem zeigen erfindungsgemäße Anoden eine bessere elektrochemische Performance. Eine weitere Verbesserung der Zyklenstabilität der Lithiumionen-Batterien kann erreicht werden, wenn die Batterien unter Teilbeladung betrieben werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Untersuchung Partikelgrößen:

Die Messung der Partikelverteilung wurde durch statische Laserstreuung unter Anwendung des Mie-Modells mit einem Horiba LA 950 in einer stark verdünnten Suspension in Wasser durchgeführt. Die angegebenen mittleren Partikelgrößen sind volumengewichtet.

Bestimmung der Oberfläche:

Die spezifische Oberfläche der Partikel wurde bestimmt durch Stickstoff-Adsorption nach der BET-Methode entsprechend DIN 9277/66131 und 9277/66132.

Bestimmung des Sauerstoffgehalts:

Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts wurde an dem Analysator Leco TCH-600 durchgeführt. Die Analyse erfolgte über das Aufschmelzen der Proben in Graphittiegeln unter Inertgasatmosphäre. Detektiert wurde über Infrarotdetektion (drei Messzellen).

Bestimmung des Kohlenstoffgehalts:

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts (C-Gehalts) der Proben wurde am Analysator Leco CS 230 durchgeführt. Die Analyse erfolgte durch Hochfrequenzverbrennung der Probe im Sauerstoffstrom. Detektiert wurde mittels nicht dispersiver Infrarotdetektoren.

Bestimmung der Wasserstoffentwicklung durch GC Messung (Headspace):

Zur Bestimmung der Wasserstoffentwicklung der Silicium enthaltenden Pulver wurden 50 mg der Probe in ein GC-Headspace Gläschen (20 ml) eingewogen und mit 5 ml eines Li-Acetat Puffers (pH 7; 0,1 M) versetzt, das Gläschen verschlossen und für 30 Minuten unter Rühren in einem Aluminiumblock auf 80°C erhitzt. Die Bestimmung des Wasserstoffgehalts in der Gasphase wurde mittels GC-Messung durchgeführt. Detektiert wurde über Wärmeleitfähigkeitsdetektion. Die Angabe des Wasserstoffanteils erfolgte in Volumenprozent der Gasphase. Die weiterhin detektierten Gase waren Sauerstoff, Stickstoff und Argon.

Bestimmung der Gasentwicklung durch Messung des Druckaufbaus in einem geschlossenen System:

Zur Bestimmung der Gasentwicklung durch Druckaufbau in einem geschlossenen System wurde in einem dicht verschließbaren Glasrohr, welches bis zu Drücken von etwa 10 bar ausgelegt war, 20 g der wässrigen Tintenformulierung eingelegt, das Glasgefäß verschlossen und anschließend für etwa 48 Stunden die Druckveränderung gemessen. Die Aufzeichnung erfolgte über ein digitales Manometer (Messintervall: 10 Min).

Durchführung der Abwaschversuche:

Die Abwaschversuche wurden in 50 mL Greinerröhrchen mit einer Einwaage von 11 g des Silicium enthaltenden Pulvers und entsalztem Wasser durchgeführt. In einem zweistufigen Waschprozess wurde zunächst das Waschwasser auf das Pulver gegeben, so dass das gefüllte Greinerröhrchen 50 g wog. Mit einem Mischer (Intelli) wurde die Suspension für 5 min und bei 90 rpm gemischt. Anschließend wurde die Mischung für 20 min bei 3500 rpm zentri-

fugiert. Das Waschwasser wurde dekantiert und in einem weiteren Waschschrift wurde erneut Wasser hinzugefügt (Gesamtmasse 50 g). Die beschriebene Prozedur wurde zweimal wiederholt. Eine Veränderung im C- und O-Gehalt wird mit einem LECO Analysator
5 bestimmt.

Herstellung der Si-haltigen Suspension zur Sprühtrocknung:

Allgemein wurde die Polymer-Lösung vorgelegt und anschließend mit destilliertem Wasser unter Rühren verdünnt. Die Gesamtmenge
10 an Wasser wurde so gewählt, dass das Polymer auch nach Zufügen der Mahl-Si-Suspension in Lösung blieb.

Anschließend wurde die Si-haltige Suspension unter Rühren zugegeben und mit Hilfe eines Dissolvers, eines KPG-Rührers oder einer Rollbank vermennt. Nach Homogenisierung wurde die so er-
15 haltene Suspension der Sprühtrocknung zugeführt, wie weiter unten beschrieben.

Allgemeine Durchführung der Sprühtrocknung:

Die Suspension wurde unter inerten Bedingungen (Stickstoff; < 6% Sauerstoff) durch eine Zweistoffdüse (Düsenmodell 150) an
20 einem Büchi-Trockner Modell B-290 mit InertLoop versprüht. Als Verdüsungskomponente wurde im geschlossenen Kreislauf Stickstoff verwendet. Die gebildeten Tropfen wurden bei 120°C Inlet-Temperatur getrocknet. Für die Einstellungen am Trockner wurden
25 folgende Parameter gewählt: Gasfluss (Flow): 601 L/h; Aspirator: 100%; Pumprate (Feed): 30%. Die Outlet-Temperatur lag zwischen 50 und 60°C. Über einen Zyklon wurde das Produkt in einem Vorlagengefäß abgeschieden.

Herstellung von Elektrodenbeschichtungen:

Die Elektrodentinte wurde entgast (Speedmixer Fa. Hauschild) und mittels eines Filmziehrahmens mit 0,1 mm Spalthöhe (Erichsen, Modell 360) auf eine Kupferfolie mit Dicke von 0,030 mm (Schlenk Metallfolien, SE-Cu58) aufgebracht. Die so hergestellte
35 Anodenbeschichtung wurde anschließend 60 min bei 50°C und 1 bar Luftdruck getrocknet. Das mittlere Flächengewicht der trockenen Anodenbeschichtung betrug 2,97 mg/cm².

Bau der Li-Ionen-Zellen und elektrochemische Charakterisierung:

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in Knopfzellen (Typ CR2032, Hohsen Corp.) in einer 2-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Die beschriebene Elektrodenbeschichtung wurde als Gegen-
5 elektrode bzw. negative Elektrode ($D_m = 15 \text{ mm}$) ausgestanzt, eine Beschichtung auf Basis von Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid 6:2:2 mit Gehalt von 94,0 Gew.% und mittlerem Flächengewicht von 14,82 mg/cm^2 als Arbeitselektrode bzw. positive Elektrode ($D_m = 15 \text{ mm}$) verwendet. Ein mit 120 μl Elektrolyt getränktes,
10 Glasfaser-Filterpapier (Whatman, GD Type D) diente als Separator ($D_m = 16 \text{ mm}$). Der verwendete Elektrolyt bestand aus einer 1,0-molaren Lösung von Lithiumhexafluorophosphat in einem 3:7 (v/v) Gemisch von Fluorethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat, welche mit 2 Gew.-% Vinylencarbonat versetzt war. Der Bau der
15 Zellen erfolgte in einer Glovebox ($< 1 \text{ ppm H}_2\text{O, O}_2$; MBraun), der Wassergehalt in der Trockenmasse aller verwendeten Komponenten lag unterhalb von 20 ppm.

Die elektrochemische Testung wurde bei 20°C durchgeführt. Das
20 Laden der Zelle erfolgte im cc/cv-Verfahren (constant current / constant voltage) mit konstantem Strom von 5 mA/g (entspricht C/25) im ersten Zyklus und von 60 mA/g (entspricht C/2) in den darauffolgenden Zyklen und nach Erreichen der Spannungsgrenze von 4,2 V mit konstanter Spannung bis Unterschreiten eines
25 Stroms von 1,2 mA/g (entspricht C/100) bzw. 15 mA/g (entspricht C/8). Das Entladen der Zelle erfolgte im cc-Verfahren (constant current) mit konstantem Strom von 5 mA/g (entspricht C/25) im ersten Zyklus und von 60 mA/g (entspricht C/2) in den darauffolgenden Zyklen bis Erreichen der Spannungsgrenze von 3,0 V.
30 Der gewählte spezifische Strom bezog sich auf das Gewicht der Beschichtung der positiven Elektrode.

Auf Grund der Rezeptierung entsprach das Zellbalancing der Lithium-Ionen-Batterie einer Teil-Lithiierung der Anode.

35

Die Entladekapazität einer Vollzelle auf Basis der Anodenbeschichtung wird in Beispiel 4 in Abhängigkeit von der Zyklenzahl gezeigt. Die Vollzelle hat im zweiten Zyklus eine rever-

sible Anfangskapazität von 2,02 mAh/cm² und besitzt nach 82 Lade-/Entladezyklen noch 80% ihrer ursprünglichen Kapazität. Anodenbeschichtungen, die das erfindungsgemäße Aktivmaterial enthalten, zeigen bei gleicher Startkapazität ein stabileres Zyklenverhalten.

Beispiel 1: redispergierbare Si-Partikel mit NaCMC als Polymer:

10 Beispiel 1a: Sprühtrocknungsprodukte:

Es wurden 171,3 g einer 1,4 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Natrium-Carboxymethylcellulose und 328,7 g einer ethanolischen Suspension von Silicium (Feststoffgehalt: 29%; Partikelgröße der Siliciumpartikel: $d_{50} = 800$ nm) sowie zusätzliche 221,2 g
15 destilliertes Wasser eingesetzt.

Die Komponenten wurden gemischt, wie weiter oben unter der Überschrift „Herstellung der Si-haltigen Suspension zur Sprühtrocknung“ angegeben.

20 Beispiel 1b: thermische Behandlung der Sprühtrocknungsprodukte:
Das in Beispiel 1a durch Sprühtrocknung erhaltene Pulver wurde für 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 130°C Innentemperatur an Luft getempert.

25 Beispiel 2: redispergierbare Si-Partikel mit LiPAA als Polymer:

Beispiel 2a: Sprühtrocknungsprodukte:

Wie Beispiel 1a, mit folgenden Unterschieden: Es kamen 35,3 g einer 4 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Lithium-Polyacrylat und
30 164,7 g der ethanolischen Suspension von Silicium sowie zusätzliche 142,9 g destilliertes Wasser zum Einsatz.

Beispiel 2b: thermische Behandlung der Sprühtrocknungsprodukte:
Identisch wie für Beispiel 1b beschrieben.

35

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Pulver der Beispiele 1b und 2b im Vergleich zu den thermisch nicht be-

handelten Zwischenprodukten der Beispiele 1a und 2a eine deutlich reduzierte Wasserstoffentwicklung zeigen.

Im Zuge der thermischen Nachbehandlung stieg der Sauerstoff-Gehalt der Partikel nur sehr geringfügig an und der Kohlenstoffanteil nahm nur in sehr geringem Umfang ab. Die BET-Oberfläche nimmt bei einer thermischen Nachbehandlung im geringen Umfang ab.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Si-Partikel und Austestung der Wasserstoffentwicklung (H_2 -Entwicklung):

Bsp.	Polymer ^{a)}	thermische Behandlung	H_2 -Entwicklung [Vol%] ^{b)}	O-Gehalt [%] ^{c)}	C-Gehalt [%] ^{d)}	BET [m ² /g] ^{e)}
1a	NaCMC	-	3,24	2,39	1,26	13,2
1b	NaCMC	+	1,43	2,94	0,95	12,1
2a	LiPAA	-	3,64	3,57	1,37	12,4
2b	LiPAA	+	0,58	3,6	1,16	10,1

a) NaCMC: Natrium-Carboxymethylcellulose; LiPAA: Lithium-Polyacrylat;

b) bestimmt mittels GC Messung (Headspace);

c) Sauerstoffgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Probe; bestimmt mittels Leco TCH-600;

d) Kohlenstoffgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Probe; bestimmt mittels Leco CS 230.

e) Stickstoff-Adsorption nach der BET-Methode entsprechend DIN 9277/66131 und 9277/66132.

Abwaschversuche mit den Si-Partikeln aus den Beispielen 1 und 2:

Mit dem Sprühtrocknungsprodukt des Beispiels 1a und dem Produkt aus der thermischen Behandlung 1b wurde der oben beschriebene Abwaschversuch durchgeführt.

Vor und nach Durchführung des Abwaschversuchs wurde der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Gehalt der Partikel bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Bei den thermisch nicht behandelten Proben des Beispiels 1a ändert sich in Folge des Waschens das C/O-Verhältnis erheblich und der Kohlenstoffgehalt nimmt stark ab.

Der Sauerstoffgehalt ändert sich nur wenig. Ohne an eine Theorie gebunden sein, kann dies damit erklärt werden, dass in Folge des Abwaschens der Polymere eine frei zugängliche Silicium-Oberfläche entsteht, die in Wasser eine Oxidation erfährt, so dass der über die Oxidation eingebrachte Sauerstoff einen Sauerstoffverlust in Folge des Abwaschens von Sauerstoffhaltigem Polymer NaCMC weitgehend kompensiert.

Der abnehmende Kohlenstoffgehalt steht für den abnehmenden Polymergehalt auf den Partikeln.

Im Gegensatz dazu ändert sich das C/O-Verhältnis der thermisch nachbehandelten Probe des Beispiels 1b durch den Abwaschversuch nicht. Der Kohlenstoffgehalt und auch der Sauerstoffgehalt sind weitgehend konstant, im Rahmen der Messgenauigkeit.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Si-Partikel vor beziehungsweise nach Durchführung des Abwaschversuchs:

Bsp.	vor Abwaschversuch			nach Abwaschversuch		
	C [%] ^{a)}	O [%] ^{b)}	C/O	C [%] ^{a)}	O [%] ^{b)}	C/O
1a	1,26	2,39	0,5	0,38	2,13	0,2
1b	0,95	2,94	0,3	0,88	2,85	0,3

a) Kohlenstoffgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Probe; bestimmt mittels Leco CS 230;

b) Sauerstoffgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Probe; bestimmt mittels Leco TCH-600.

Vergleichsbeispiel 3: Elektrodentinte:

In einem Becher wurden 127,54 g Silicium-Pulver aus Beispiel 1a mit 45,03 g Graphit (KS6L der Firma Imerys) sowie 99,4 g einer wässrigen LiPAA-Lösung (hergestellt aus LiOH und Polyacrylsäure) (4 Gew.-%ig; pH 6,9) mit einem Planetenmischer Typ LPV 1 G2 der Firma PC Laborsystem vermischt. Nach 60 Minuten wurden weitere 127,49 g der Li-PAA Lösung zugegeben und für weitere 60

Minuten gemischt. Anschließend wurden 45,12 g Wasser zugegeben und für 60 Minuten gemischt. Es wurde eine Tinte mit einem Festgehalt von 42 Gew.-% erhalten. Der pH Wert der Tinte betrug 6,92.

5

Beispiel 4: Elektrodentinte:

In einem Becher wurden 127,51 g Silicium-Pulver aus Beispiel 1b, 45,49 g Graphit (KS6L der Firma Imerys) sowie 100,74 g einer wässrigen LiPAA-Lösung (hergestellt aus LiOH und Polyacrylsäure) (4 Gew.-%ig; pH 6,9) an einem Planetenmischer Typ LPV 1 G2 der Firma PC Laborsystem vermischt. Nach 60 Minuten wurden weitere 134,48 g der Li-PAA Lösung zugegeben und für 60 Minuten gemischt. Anschließend wurden 37,82 g Wasser zugegeben und für 60 Minuten gemischt. Es wurde eine Tinte mit einem Festgehalt von 41,65 Gew.-% erhalten. Der pH Wert der Tinte betrug 6,80.

15

Die Elektrodentinten der (Vergleichs)Beispiele 3 und 4 wurden auf ihre Wasserstoffentwicklung hin untersucht, wie weiter oben unter der Überschrift „Gasentwicklung durch Messung des Druckaufbaus in einem geschlossenen System“ beschrieben. Die Ergebnisse der Austestung sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

20

Tabelle 3: Wasserstoffentwicklung der Elektrodentinten der (Vergleichs)Beispiele 3 und 4:

25

(V) Bsp.	Druckaufbau in Abhängigkeit von der Dauer der Austestung					
	8 h	16 h	24 h	32 h	40 h	48 h
3	0,47 bar	0,98 bar	1,44 bar	1,88 bar	2,15 bar	2,38 bar
4	0,00 bar	0,00 bar	0,01 bar	0,02 bar	0,01 bar	0,03 bar

Die Tinte aus Beispiel 4 zeigte keine Druckveränderung, die Tinte aus Vergleichsbeispiel 3 zeigte dagegen einen starken Druckanstieg.

30

Austestung von Siliciumpartikeln in Lithiumionenbatterien:

Die Herstellung und Austestung der Batterie erfolgte, wie weiter oben unter den Überschriften „Herstellung von Elektrodenbeschichtungen“ und „Bau der Li-Ionen-Zellen und elektrochemische Charakterisierung“ beschrieben. Als Siliciumpulver wurden die in Tabelle 4 angegebenen Si-Quellen eingesetzt.
Die Austestungsergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Austestungsergebnisse der Lithiumionenbatterien:

10

Si-Quelle	Zyklenzahl mit $\geq 80\%$ Kapazitätserhalt
Si*	82
Beispiel 1a	74
Beispiel 1b	93
Beispiel 2b	104

*: Siliciumpartikel mit einer Partikelgröße d_{50} von 800 nm (d.h. ohne Polymerbeschichtung, ohne thermische Behandlung).

15

Vergleichsbeispiel 5:

Beschichten von Si-Partikeln mit Polyacrylsäuresalz, ohne thermische Nachbehandlung:

20 In 500 ml Wasser wurden 0,65 g NaOH gelöst, mit 1,365 g Polyacrylsäure versetzt und bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Der pH Wert der Lösung betrug 6,0.

25 250 ml dieser Lösung wurden mit 25 g Si-Partikeln aus Beispiel 1 versetzt und bei 25°C für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde Lösungsmittel bei 150°C entfernt und bei 80°C im Vollvakuum getrocknet.

Die erhaltenen Partikel wiesen einen C-Gehalt von 0,64 % sowie einen O-Gehalt von 23,5 % auf.

30 5 g der erhaltenen, beschichteten Partikel wurden mit Wasser gewaschen. Dadurch wurde die gesamte Beschichtung entfernt (festgestellt durch Bestimmung des C-Gehaltes der Si-Partikel). Die Waschstabilität ist somit negativ.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass
5 a) Mischungen enthaltend Siliciumpartikel mit durchschnittlichen Partikeldurchmessern d_{50} von > 600 nm, ein oder mehrere Polymere enthaltend funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Carboxyl-, Ester-, Alkoxy-, Amid-,
10 Imid- und Hydroxy-Gruppen sowie ein oder mehrere Lösungsmittel getrocknet werden und danach
b) eine thermische Behandlung bei einer Temperatur von 80°C bis unterhalb der Zersetzungstemperatur der Polymere durchgeführt wird.
15
2. Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Polymere ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Cellulose,
20 Cellulosederivate, Polyacrylsäure und deren Salze, Polyvinylester, Polyamide, Polyimide und Polyvinylalkohole.
3. Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen im Schritt a) 0,05 bis 50 Gew.% Polymere enthalten, bezogen auf das Trockengewicht der Mischungen im Schritt a).
25
4. Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen im Schritt a) 50 bis 99,95 Gew.% Siliciumpartikel enthalten, bezogen auf das Trockengewicht der Mischungen im Schritt a).
30
5. Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren gemäß An-
35

spruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen in Schritt a) mittels Sprühtrocknung erfolgt.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung in Schritt b) bei einer Temperatur von 90°C bis 250°C durchgeführt wird.
- 10 7. Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung in Schritt b) an Luft durchgeführt wird.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der redispergierbaren Partikel aus Schritt b) Durchmesser-Perzentile d_{50} von 600 nm bis 15,0 μm aufweist.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die redispergierbaren Partikel aus Schritt b) 50 bis 99,7 Gew.% Siliciumpartikel und/oder 0,3 bis 50 Gew.% Polymere enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der redispergierbaren Partikel.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren gemäß Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Produkte von Schritt b) im Vergleich zu den Produkten von Schritt a) einen um 0 bis 1 Gew.-% geringeren Gehalt an Kohlenstoff haben, je bezogen auf das Gesamtgewicht der Produkte.
- 35

11. Redispergierbare Partikel basierend auf Siliciumpartikeln und Polymeren erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 10.
- 5 12. Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien enthaltend ein oder mehrere Bindemittel, gegebenenfalls Graphit, gegebenenfalls eine oder mehrere weitere elektrisch leitende Komponenten und gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere redispergierbare Partikel gemäß Anspruch 11 enthalten sind.
- 10
13. Lithium-Ionen-Batterien umfassend eine Kathode, eine Anode, einen Separator und einen Elektrolyt, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode auf einem Anodenmaterial gemäß Anspruch 12 basiert.
- 15
14. Lithium-Ionen-Batterien gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial der vollständig geladenen Lithium-Ionen-Batterie nur teilweise lithiiert ist.
- 20
15. Lithium-Ionen-Batterien gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass im teilweise lithiierten Anodenmaterial der vollständig geladenen Batterie das Verhältnis der Lithiumatome zu den Siliciumatomen $\leq 2,2$ beträgt.
- 25
16. Lithium-Ionen-Batterien gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapazität des Siliciums des Anodenmaterials der Lithium-Ionen-Batterie zu $\leq 50\%$ genutzt wird, bezogen auf die maximale Kapazität von 4200 mAh pro Gramm Silicium.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/052864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. H01M4/04 H01M4/36 H01M4/38 H01M10/052 H01M4/1393
 H01M4/1395
 ADD. H01M4/02
 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	GB 2 502 345 A (NEXEON INC) 27 November 2013 (2013-11-27)	1-5,8-11
Y	example 4 example 1a page 5, line 26 - line 34 page 6, line 31 - line 33 page 7, line 30 - line 31 page 7, line 31 - page 8, line 2 page 9, line 17 - line 20 page 14, line 17 - line 20 page 23, line 27 - page 24, line 31	14-16
X	US 2007/269718 A1 (KRAUSE LARRY J [US] ET AL) 22 November 2007 (2007-11-22) paragraphs [0044], [0045], [0046], [0081] example 2	1,2,6,7, 11-13

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 4 April 2017	Date of mailing of the international search report 13/04/2017
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/052864

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012 243408 A (IDEMITSU KOSAN CO) 10 December 2012 (2012-12-10) paragraphs [0010] - [0012] -----	14-16
A	US 2013/334468 A1 (TANIGUCHI KAZUYUKI [JP] ET AL) 19 December 2013 (2013-12-19) the whole document -----	1-16
A	US 2008/145757 A1 (MAH SANG-KOOK [KR] ET AL) 19 June 2008 (2008-06-19) the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2017/052864

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
GB 2502345	A	27-11-2013	CN 104471752 A	25-03-2015
			EP 2856537 A1	08-04-2015
			GB 2502345 A	27-11-2013
			JP 2015525437 A	03-09-2015
			KR 20150027093 A	11-03-2015
			US 2015140423 A1	21-05-2015
			WO 2013175241 A1	28-11-2013
US 2007269718	A1	22-11-2007	CN 101454927 A	10-06-2009
			EP 2025021 A1	18-02-2009
			JP 2009538513 A	05-11-2009
			KR 20090013793 A	05-02-2009
			US 2007269718 A1	22-11-2007
			WO 2007140080 A1	06-12-2007
JP 2012243408	A	10-12-2012	NONE	
US 2013334468	A1	19-12-2013	CN 103490045 A	01-01-2014
			JP 5898572 B2	06-04-2016
			JP 2013258076 A	26-12-2013
			KR 20130139804 A	23-12-2013
			US 2013334468 A1	19-12-2013
US 2008145757	A1	19-06-2008	KR 100818263 B1	31-03-2008
			US 2008145757 A1	19-06-2008
			US 2012013051 A1	19-01-2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	H01M4/04	H01M4/36
	H01M4/1395	
ADD.	H01M4/02	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER 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	GB 2 502 345 A (NEXEON INC) 27. November 2013 (2013-11-27)	1-5,8-11
Y	Beispiel 4 Beispiel 1a Seite 5, Zeile 26 - Zeile 34 Seite 6, Zeile 31 - Zeile 33 Seite 7, Zeile 30 - Zeile 31 Seite 7, Zeile 31 - Seite 8, Zeile 2 Seite 9, Zeile 17 - Zeile 20 Seite 14, Zeile 17 - Zeile 20 Seite 23, Zeile 27 - Seite 24, Zeile 31 -----	14-16
X	US 2007/269718 A1 (KRAUSE LARRY J [US] ET AL) 22. November 2007 (2007-11-22) Absätze [0044], [0045], [0046], [0081] Beispiel 2 ----- -/--	1,2,6,7, 11-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. April 2017		13/04/2017
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 Gregori, Giuliano

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	JP 2012 243408 A (IDEMITSU KOSAN CO) 10. Dezember 2012 (2012-12-10) Absätze [0010] - [0012] -----	14-16
A	US 2013/334468 A1 (TANIGUCHI KAZUYUKI [JP] ET AL) 19. Dezember 2013 (2013-12-19) das ganze Dokument -----	1-16
A	US 2008/145757 A1 (MAH SANG-KOOK [KR] ET AL) 19. Juni 2008 (2008-06-19) das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/052864

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
GB 2502345	A	27-11-2013	CN 104471752 A	25-03-2015
			EP 2856537 A1	08-04-2015
			GB 2502345 A	27-11-2013
			JP 2015525437 A	03-09-2015
			KR 20150027093 A	11-03-2015
			US 2015140423 A1	21-05-2015
			WO 2013175241 A1	28-11-2013

US 2007269718	A1	22-11-2007	CN 101454927 A	10-06-2009
			EP 2025021 A1	18-02-2009
			JP 2009538513 A	05-11-2009
			KR 20090013793 A	05-02-2009
			US 2007269718 A1	22-11-2007
			WO 2007140080 A1	06-12-2007

JP 2012243408	A	10-12-2012	KEINE	

US 2013334468	A1	19-12-2013	CN 103490045 A	01-01-2014
			JP 5898572 B2	06-04-2016
			JP 2013258076 A	26-12-2013
			KR 20130139804 A	23-12-2013
			US 2013334468 A1	19-12-2013

US 2008145757	A1	19-06-2008	KR 100818263 B1	31-03-2008
			US 2008145757 A1	19-06-2008
			US 2012013051 A1	19-01-2012
