

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Dezember 2023 (28.12.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2023/247073 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)  
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)  
H01M 4/38 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/053069

(22) Internationales Anmeldedatum:  
08. Februar 2023 (08.02.2023)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2022 115 233.2  
20. Juni 2022 (20.06.2022) DE

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

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

(74) Anwalt: LIPPERT STACHOW PATENTANWÄLTE  
RECHTSANWÄLTE PARTNERSCHAFT MBB; Kren-  
kelstraße 3, 01309 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE,  
KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN SI ANODE SOLID-STATE ELECTROLYTE COMPOUND AND A SOLID-STATE  
LI ION BATTERY CELL AND SOLID-STATE LI ION BATTERY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SI-ANODE-FESTSTOFFELEKTROLYT-VERBINDUNG SOWIE  
EINE FESTKÖRPER-LI-IONEN-BATTERIEZELLE UND FESTKÖRPER-LI-IONEN-BATTERIE

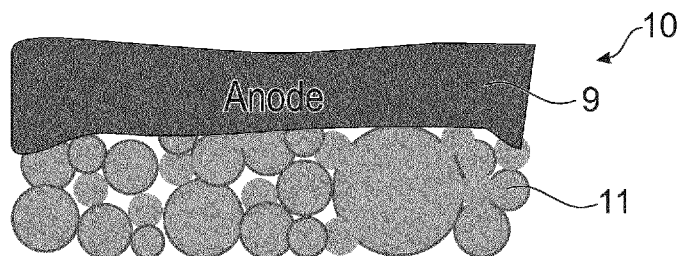


Fig. 2a

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a flat silicon anode solid-state electrolyte compound, which is suitable for use in a solid-state battery, and a flat silicon anode solid-state electrolyte compound produced in this way. The object of the invention is to provide a method with which a silicon anode solid-state electrolyte compound can be produced, which guarantees a consistent, good electrical contact between the cell layers, wherein said object is achieved with a method for producing a flat silicon anode solid-state electrolyte compound which is suitable for use in a solid-state battery, wherein a multi-layer structure as an active layer of the Si anode is deposited onto a porous solid-state electrolyte in a dry deposition method, wherein the multi-layer structure undergoes a rapid tempering, and a current collector, preferably made of copper, is deposited onto the multi-layer structure.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung, die für den Einsatz in einer Festkörperbatterie geeignet ist sowie eine derart hergestellte planare Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren anzugeben, mittels dem eine Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung hergestellt werden kann, die einen gleichbleibenden guten elektrischen Kontakt zwischen den Zellschichten zu gewährleisten, wird durch ein Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung gelöst, die für den Einsatz in einer Festkörperbatterie geeignet ist, wobei auf einen porösen Feststoffelektrolyten eine Multilagenstruktur als Aktivschicht der Si-Anode in einem trockenen Abscheidungsverfahren abgeschieden wird, wobei die Multilagenstruktur einer Kurzzeitem-

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,  
NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,  
RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA,  
ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

perung unterzogen wird und ein Stromkollektor, vorzugsweise aus Kupfer, auf der Multilagenstruktur abgeschieden wird.

**Verfahren zur Herstellung einer Si-Anode-  
Feststoffelektrolyt-Verbindung sowie eine Festkörper-Li-  
Ionen-Batteriezelle und Festkörper-Li-Ionen-Batterie**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung, die für den Einsatz in einer Festkörperbatterie geeignet ist sowie eine derart hergestellte planare Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung.
- 10 Die Erfindung betrifft ebenso eine Festkörperbatteriezelle, die eine Kathode und die erfindungsgemäße planare Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung umfasst sowie eine Festkörperbatterie, die mindestens eine Festkörperbatteriezelle umfasst.
- 15 Einführend werden einige Grundlagen zu Batterien als elektrochemische Energiespeicher sowie damit in Zusammenhang stehende und verwendete Begriffe wiedergeben und definiert.
- Batterien sind elektrochemische Energiespeicher und werden in Primär- und Sekundärbatterien unterschieden.
- 20 Primärbatterien sind elektrochemische Stromquellen, bei denen chemische Energie irreversibel in elektrische Energie umgewandelt wird. Eine Primärbatterie ist somit nicht wiederaufladbar. Sekundärbatterien, auch Akkumulatoren genannt, hingegen sind wieder aufladbare elektrochemische
- 25 Energiespeicher, bei denen die ablaufende chemische Reaktion umkehrbar ist, so dass eine Mehrfachnutzung möglich ist. Elektrische Energie wird beim Laden in chemische Energie, beim Entladen wiederum von chemischer in elektrische Energie umgewandelt.
- 30 Batterie ist der Oberbegriff für zusammengeschaltete Zellen.

Zellen sind galvanische Einheiten, die aus zwei Elektroden, Elektrolyten, Separator und Zellgehäuse bestehen. Figur 1 zeigt einen beispielhaften Aufbau und die Funktion einer Lithium-Ionen-Zelle beim Entladevorgang. Jede Li-Ionen-Zelle besteht aus zwei unterschiedlichen Elektroden 7, 9, einer im geladenen Zustand negativ geladenen Elektrode 9 und einer im geladenen Zustand positiv geladenen Elektrode 7. Da bei der Energieabgabe, also bei der Entladung, Ionen von der negativ geladenen Elektrode zur positiv geladenen Elektrode wandern, wird die positiv geladene Elektrode Kathode 7 und die negativ geladene Elektrode Anode 9 genannt. Die Elektroden setzen sich jeweils aus einem Stromableiter 2, 8 (auch Kollektor genannt) und einem darauf aufgebracht Aktivmaterial zusammen. Zwischen den Elektroden befinden sich zum einen der ionenleitende Elektrolyt 4, der den notwendigen Ladungsaustausch ermöglicht, und der Separator 5, der die elektrische Trennung der Elektroden gewährleistet.

Festkörperakkumulatoren oder -batterien unterscheiden sich von den herkömmlichen Akkumulatoren insbesondere durch den festen Elektrolyten. Die Aufgabe des Elektrolyten ist die Leitung von Ionen zwischen Anode und Kathode.

Batteriezellen können unterschiedlich zusammengeschaltet werden. Schaltet man zwei Batteriezellen in Reihe wird die Anode (negative Elektrode) der einen Batteriezelle mit der Kathode (positive Elektrode) der anderen verbunden (Betrachtung bei Entladevorgang). Bei einer Reihenschaltung von Batteriezellen erhöht sich die Gesamtspannung: Die Spannungen der einzelnen Zellen werden addiert. Schaltet man Batteriezellen parallel, werden alle Kathoden (positive Elektroden) miteinander verbunden und alle Anoden (negative Elektroden) – Betrachtung bei der Entladung. In der

Parallelschaltung von Zellen verdoppelt sich die Kapazität (Ah) der Batterie. Gleiches gilt auch für die Parallelschaltung von Batterien zu Batteriemodulen.

In aktuell verfügbaren Lithium-Ionen-Batterien wird ein  
5 Flüssigelektrolyt verwendet, um Lithium zwischen den Elektroden (Anode und Kathode) zur Speicherung und Freigabe von Energie zu nutzen. Da wasserbasierte Elektrolyte nur ein geringes Potentialfenster für einen stabilen Betrieb besitzen, werden organische Lösungsmittel verwendet. Diese  
10 bergen ein hohes Flammpotential und erhöhen die Brandgefahr der Batterien. Als Lösung wird die Verwendung von Feststoffelektrolyten gesehen, die eine deutlich geringere Entflammbarkeit besitzen. Der Feststoffelektrolyt kann mit den Eigenschaften einer guten ionischen Leitfähigkeit  
15 kombiniert mit einer guten elektrischen Isolation den bisherigen Flüssigelektrolyten und Separator ersetzen. Gleichzeitig wird bei der Verwendung von Feststoffelektrolyten das Volumen und Gewicht durch eine erhöhte Energiedichte, insbesondere bei der Verwendung von  
20 metallischem Lithium, reduziert, wodurch die Packungsdichte deutlich erhöht werden kann.

Der Nachteil der Feststoffelektrolyte ist jedoch die geringe Flexibilität sowie die schwierige Kontaktierung zur Anode und Kathode für eine gute Ionenleitfähigkeit. Für eine gute  
25 Batterieperformance ist die flächige Kontaktierung der Anode zum Feststoffelektrolyten entscheidend. Insbesondere bei pulverförmigen Ausgangsmaterialien keramischer Elektrolyte, z. B. aus gesinterten Pulvern, mit hoher Oberflächenporosität kann der eingeschränkte ionische  
30 Kontakt an der Grenzschicht zwischen Kathode-Elektrolyt bzw. Elektrolyt-Anode die Leistung der Batterie massiv reduzieren. Lithium-Metall bildet außerdem bei hohen

Flächenströmen mit keramischen Feststoffelektrolyten Dendrite, die die Batterie zerstören können. Zusätzlich reagiert Lithium mit dem Feststoffelektrolyten an der Oberfläche, so dass die ionische Leitfähigkeit im Betrieb sinkt. Um den elektrischen Kontakt zu verbessern, sind verschiedene Möglichkeiten bekannt, beispielsweise die Zugabe von Flüssigelektrolyt, das Aufweichen/Mischen der Feststoffelektrolyte mittels Polymeren bzw. Bindern oder die Verwendung von weicheren schwefelbasierten Feststoffelektrolyten, wie die Lithium Argyrodite. Argyrodite sind Lithiumreiche Festkörperverbindungen. Die Argyrodit-Familie besteht aus mehr als 100 kristallinen Feststoffen und erstreckt sich beispielsweise auf solche Festkörperverbindungen, in denen das Silber durch Kupfer ersetzt ist, das Germanium durch Gallium oder Phosphor und der Schwefel durch Selen. Alternativ werden auch hohe Pressdrücke verwendet, die insbesondere bei Volumenausdehnung beim Batteriebetrieb notwendig sind, um einen gleichbleibenden Kontakt sicherzustellen. Der hohe dafür notwendige Druck ist jedoch für einen kommerziellen Aufbau mit hohem Aufwand verbunden.

Für eine gute Ionenleitfähigkeit innerhalb der Feststoffelektrolyte ist daher typischerweise ein hoher Grad an Kristallinität mit entsprechenden Fehlstellen im Kristallgitter nötig. Bei oxidischen Materialien, wie Lithium-Lanthan-Zirkonium-Oxid (LLZO)-Granatkristallen, erfordert dies eine sehr hohe Kristallisationstemperatur, die deutlich über den Temperaturen liegt, die zum Standhalten der anderen Batteriekomponenten, vor allem der Anode, eingehalten werden müssen. Daher müssen beim Aufbau einer Feststoffelektrolyt-Anoden-Verbindung bisher zwingend die Prozessschritte mit der höchsten nötigen Temperatur

zuerst erfolgen die dann entsprechend dem Bedarf reduziert wird. Bezogen auf den Aufbau der Feststoffelektrolyt-Anoden-Verbindung muss somit zunächst die Herstellung eines keramischen Feststoffelektrolyten erfolgen, nachfolgend der Aufbau der Anode und schlussendlich die Abscheidung des Kupfer-Stromkollektors. Aus dem Stand der Technik ist für auf Graphit basierende Anoden bekannt, diesen Batteriegraphit auf der Anodenseite eines Separators abzuscheiden, jedoch wurde dies hauptsächlich zur Kontrolle/Verhinderung des Shuttletransports von Schwefel in Lithium-Schwefel-Batterien angewendet.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren anzugeben, mittels dem eine Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung hergestellt werden kann, wobei die Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung, die zuvor benannten Nachteile nicht aufweist.

Es ist auch eine Aufgabe der Erfindung eine Festkörperbatteriezelle bzw. Festkörperbatterie anzugeben, die die zuvor benannten Nachteile nicht aufweist.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß dem unabhängigen Verfahrensanspruch 1 gelöst.

Bei dem Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung, die für den Einsatz in einer Festkörperbatterie geeignet ist, wird auf einen porösen Feststoffelektrolyten eine Multilagenstruktur als Aktivschicht der Si-Anode in einem trockenen Abscheidungsverfahren abgeschieden, wobei die Multilagenstruktur einer Kurzzeitemperatur unterzogen wird und ein Stromkollektor, vorzugsweise aus Kupfer, wird auf der Multilagenstruktur abgeschieden.

Unter einem porösen Feststoffelektrolyten wird eine Schicht aus einem gesinterten Pulver verstanden. Das Pulver wird aus Keramiken gebildet, die zu einer Schicht verpresst und erhitzt werden.

- 5 Unter einer Multilagenstruktur wird eine Lagenstruktur verstanden, die aus zwei oder mehr Lagen besteht, jedoch umfasst der Begriff Multilagenstruktur im Rahmen der Offenbarung dieser Erfindung ebenfalls auch eine Einzellage.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders für die  
10 Herstellung von Batteriezellen für unterschiedlichste Batterieanwendungen geeignet, denn es ermöglicht einen vollständigen und planaren Feststoffelektrolyt-Silizium-Anoden-Aufbau partikulär mit Zusatzstoffen zur Stabilisierung des Multilagenaufbaus der Aktivschicht der  
15 Anode. Durch die Verwendung trockener Herstellungsverfahren, wie beispielsweise das Sputtern oder das Elektronenstrahlverdampfen, kann planar sowohl eine Multilagenstruktur auf den Feststoffelektrolyten direkt als Aktivschicht der Anode abgeschieden werden als auch ohne  
20 Mehraufwand eine zusätzliche Zwischenschicht zur Stabilisierung der Schnittstelle Festkörperelektrolyt-Anode aufgebracht werden. Mittels der Kurzzeittemperung kann gezielt der Energieeintrag in den Schichten kontrolliert werden.

25 In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zwischen den Feststoffelektrolyten und der Multilagenstruktur eine Zwischenschicht zur Stabilisierung zwischen dem Feststoffelektrolyten und der Aktivschicht der Si-Anode abgeschieden.

30 Besonders vorteilhaft ist, dass die Herstellung der Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung in umgekehrter



Reihenfolge zu bisher bekannten Verfahren erfolgt. Dadurch wird es möglich, die Anode direkt auf dem Feststoffelektrolyten aufzubringen, so dass ein optimaler ionischer Kontakt zum normalerweise schwierig zu kontaktierenden Feststoffelektrolyten realisierbar ist.

Wird das Herstellungsverfahren mit dem Feststoffelektrolyten begonnen, kann anodenseitig der Stromkollektor dahingehend optimiert werden, dass dieser keine zwingend tragende Funktion mehr erfüllen muss. Dadurch kann die Materialstärke des Kupfer-Stromkollektors auf die tatsächlich in der Anwendung notwendige Stromdichte und damit Gewicht und Schichtdicke reduziert werden, ohne dass die thermische Abwärme einen negativen Einfluss hat. Im Ergebnis ist eine deutliche Gewichtsreduzierung und damit Erhöhung der gravimetrischen Energiedichte erreichbar.

Durch den planaren Abscheideprozess in einem trockenen Abscheideverfahren wird durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ein gleichbleibender Schichtaufbau garantiert. Die grundlegenden Prozessschritte ergeben eine enorme Bandbreite an Parametern, die sich gezielt auf die entsprechende Anwendung optimieren lassen. Insbesondere die Kurzzeittemperung bildet einen entscheidenden Vorteil durch den gezielten Energieeintrag. Mit der Kurzzeittemperung lässt sich der Energieeintrag lagenweise kontrollieren, um eine funktionierende Si-Anode bis hin zu einer All-solid-state-Batterie (ASSB) zu realisieren.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt daher die Abscheidung der Multilagenstruktur lagenweise, wobei die Multilagenstruktur aus mindestens einer Lage aus einem Metall und / oder Silizium gebildet wird oder aus einem Mischsystem gebildet

wird, welches aus mit mindestens einem Metall versetzten Silizium besteht.

Die Multilagenstruktur wird aus mindestens einer Lage gebildet. Unter einer Lage wird eine abgeschiedene Schicht aus Aktivmaterial der Anode verstanden, wobei in Abhängigkeit von der Lagendicke die Aktivschicht der Elektrode/Anode aus ein oder mehreren Lagen aufgebaut sein kann. Die mindestens eine Lage kann zum einen aus mindestens einem Metall und / oder Silizium gebildet sein. Dabei werden das Silizium und das mindestens eine Metall durch eine separate Schichtabscheidung der Materialien abwechselnd aufgebracht. Eine Lage wird somit aus mindestens einer Schicht mindestens eines Metalls und einer Schicht Silizium gebildet, wobei für die Erreichung der Zieldicke der Anode mehrere Lagen in der Multilagenstruktur ausgebildet werden. Die mindestens eine Lage kann zum anderen aber auch durch ein Mischsystem gebildet werden, wobei das Mischsystem aus mit mindestens einem Metall versetzten Silizium besteht. Diese Mischung aus mindestens einem Metall und Silizium, zumeist in Pulverform, wird bis zur Zieldicke der Aktivschicht abgeschieden.

Bei Lithium-Einlagerung findet eine Volumenausdehnung statt, es erfolgt jedoch keine Pulverisierung der Siliziumschicht der Si-Anode durch die Beimischung von Metallen und die Verwendung der Multilagenstruktur. Die Beimischung von Metallen führt zu einer Legierungsbildung mit reduzierter Härte gegenüber reinem Silizium. Gleichzeitig wird eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit des Siliziums im Vergleich zu Graphit erzeugt. Trotz der Beimischung von Metallen ist eine spezifische Gesamtkapazität von über 2000 mAh/g gewährleistet.

Unterstützt wird die Stabilität und hohe elektrische Leitfähigkeit der Silizium-Anode durch die Ausbildung eines heterogenen Aufbaus unter Bildung einer leitfähigen Matrix aus Metallen bzw. Metall-Siliziden, die die amorphen Bereiche des Siliziums umhüllen.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird das Metall aus mindestens einem der Materialien Mangan (Mn), Cobalt (Co), Eisen (Fe), Titan (Ti), Nickel (Ni), Aluminium (Al), Zinn (Sn), Gold (Au) und / oder Silber (Ag) oder einer Mischung aus diesen Materialien gebildet.

In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens ist das trockene Abscheideverfahren ein PVD-Prozess, beispielsweise Sputtern. Bevorzugte Verfahren sind das Sputtern und Elektronenstrahlverdampfen. Möglich sind ebenfalls CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) wie Plasma Enhanced CVD (PECVD) oder PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition) wie das thermische Verdampfen oder das PLD-Verfahren (Pulsed Laser Deposition).

In einer weiteren anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird mittels der Kurzzeitemperatur ein Energieeintrag in die abgeschiedenen Lagen der Multilagenstruktur und / oder Schichten der Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung oder auch Festkörperbatteriezelle und / oder Festkörperbatterie kontrolliert.

Durch die Verwendung der Kurzzeitemperatur kann der planare Aufbau der erfindungsgemäßen Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung zum einen in der zuvor dargestellten Reihenfolge Feststoffelektrolyt-Aktivschicht-Stromkollektor erfolgen, als auch in umgekehrter Reihenfolge beginnend mit dem

Stromkollektor gefolgt von der Aktivschicht der Anode und dem Aufbau eines Feststoffelektrolyten mit weiteren Prozessen bzw. PVD Verfahren. Da insbesondere der Kontakt der Schnittstelle Feststoffelektrolyt-Anode entscheidend für die Batterieperformance ist, reicht nur eine dünne Schicht zur Herstellung eines stabilen Kontaktes aus. Mittels der Kurzzeittemperung kann die nötige Kristallinität bzw. Ionenleitfähigkeit im Feststoffelektrolyten hergestellt werden.

- 10 D. h. in einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen die Verfahrensschritte für die Herstellung der planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung in umgekehrter Reihenfolge und zwar derart, dass die Multilagenstruktur als Aktivschicht auf dem
- 15 Stromkollektor der Si-Anode, vorzugsweise Kupfer, in einem trockenen Abscheideverfahren abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung mit einem kontrollierten und einstellbaren Energieeintrag in die Multilagenstruktur der Si-Anode unterzogen wird, eine
- 20 Zwischenschicht auf der Multilagenstruktur zur Stabilisierung zwischen dem Feststoffelektrolyt und der Aktivschicht der Si-Anode abgeschieden wird und der Feststoffelektrolyt abgeschieden wird, wobei dieser einer Kurzzeittemperung zur Kristallisierung des
- 25 Feststoffelektrolyten unterzogen wird.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens ist die Kurzzeittemperung eine Blitzlampentemperung und ist mittels einer Blitzlampe mit einer Blitzlichtdauer im Bereich von 0,2 bis 20ms und einer

30 Energiedichte im Bereich von 0,3 bis 160J/cm<sup>2</sup> sowie einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchführbar.

In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens ist die Kurzzeittemperung eine Lasertemperung und ist mittels eines Lasers mit einer Temperungszeit im Bereich von 0,01 bis 100ms durch das Einstellen einer Scangeschwindigkeit einer lokalen Erhitzungsstelle und einer Energiedichte im Bereich von 0,1 bis 100J/cm<sup>2</sup> sowie mit einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchführbar.

Bei der Angabe des Temperaturbereiches von 4°C bis 200°C handelt es sich um die Oberflächentemperatur des Substrates bzw. der zu tempernden Schicht.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Wirkung der Kurzzeittemperung bei der Abscheidung unterschiedlicher Materialien in der Aktivschicht unterscheidet. Als Ursache gelten die verschiedensten chemischen Vorgänge in Verbindung mit Silizium. Dadurch können sich andere Strukturen in der erzeugten Anodenschicht bilden, z. B. Säulenstrukturen bei Nickel. Des Weiteren können sich andere Silizide bilden, welche im Gegensatz zu Cu-Siliziden, die kein oder vernachlässigbar wenig Lithium einlagern können, auch Lithium einlagern. Die Ausnutzung der genannten Unterschiede hat den Vorteil, dass damit die Volumenausdehnung von Silizium bei Lithium Einlagerung kontrolliert werden kann. Dadurch wird die Stabilität des Batteriebetriebs deutlich erhöht.

Im Fall von Titan bildet sich Ti-Silizid, das in der richtigen Phase Li-einlagerfähig sein kann (siehe: Xu, J. et al. Preparation of TiSi<sub>2</sub> Powders with Enhanced Lithium-Ion Storage via Chemical Oven Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Nanomaterials 11, 2279 (2021)). Das hat den Vorteil, dass keine eindeutige Grenzfläche Li-aktiv-inaktiv

existiert und dadurch ein guter elektrischer Kontakt auch während der Zyklierung existiert. Weitere Metalle wie beispielsweise Aluminium bilden keine Verbindung mit Silizium, also keine Silizide. Das hat zur Konsequenz, dass sich diese Metalle in Silizium mischen und die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird. Im Kurzzeittempersschritt kann sich zusätzlich die Morphologie und Härte der Silizium-Metall-Schicht verbessern gegenüber dem harten reinen Silizium.

Bei den durch die Kurzzeittemperung forcierten Reaktionen zwischen den Siliziumpartikeln und den Metallpartikeln in der Aktivschicht der Si-Anode handelt es sich um Nicht-Gleichgewichtsprozesse, welche nur im ms-Bereich realisierbar sind und somit den Einsatz einer Blitzlampe oder eines Lasers erforderlich machen.

Die in der Kurzzeittemperung erreichten Heizrampen liegen im für den im Verfahren notwendigen Bereich von  $10^4$ - $10^7$  K/s. Die Blitzlampentemperung nutzt hierfür ein Spektrum im sichtbaren Wellenlängenbereich, wohingegen bei der Lasertemperung diskrete Wellenlängen im Bereich des infraroten (IR)- bis ultravioletten (UV)-Spektrums verwendet werden.

Die Aufgabe wird anordnungsseitig durch eine planare Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung gemäß dem unabhängigen Anordnungsanspruch 10 gelöst.

Bei der erfindungsgemäßen planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung, die mit dem Verfahren gemäß den vorbenannten Verfahrensansprüchen 1 bis 9 hergestellt wird, besteht der Feststoffelektrolyt bevorzugtermaßen aus einem oxidischen Material, insbesondere aus Granatstrukturoxiden, NASICON-typ Phosphat Glaskeramiken

oder Oxynitriden.

Granatstrukturoxide gehören strukturell zu den  
Inselsilikaten, wie beispielsweise das vielfach untersuchte  
Lithium Lanthan Zirkonoxid (LLZO). NASICON-typ Phosphat  
5 Glaskeramiken erhalten den Namen von der chemischen Struktur  
des  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  und besitzen eine hohe ionische Leitfähigkeit  
für Lithium-Ionen. Beispiele sind u. a. LAGP  
(Lithiumaluminiumgermaniumphosphat) und LATP  
(Lithiumaluminiumtitanphosphat). Oxynitride sind Oxide, die  
10 durch den Austausch einiger Sauerstoffatome durch Stickstoff  
im Gitter viele Fehlstellen erzeugen, wodurch eine hohe  
ionische Leitfähigkeit hergestellt wird, beispielsweise  
 $x\text{Li}_2\text{O}:y\text{P}_2\text{O}_5:z\text{PON}$ , kurz LiPON. LiPON lässt sich durch das  
Sputtern von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  in reaktivem  $\text{N}_2$  Plasma herstellen.

15 Die erfindungsgemäße Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung  
weist einen Feststoffelektrolyten auf, der aus oxidischen  
Materialien realisiert wird, insbesondere aus  
Granatstrukturoxiden, z. B. LLZO, NASICON-typ Phosphat  
Glaskeramiken, z. B. LATP oder LAGP sowie Oxynitriden, z. B.  
20 LiPON. Die oxidischen Materialien erfordern für eine gute  
ionische Leitfähigkeit einen hohen Grad an Kristallinität,  
der eine hohe Prozesstemperatur benötigt. Die  
Prozesstemperaturen liegen im Bereich der Raumtemperatur für  
LiPON gesputterte Schichten, bis  $1230^\circ\text{C}$  für ausreichend  
25 kristalline gesinterte LLZO Keramiken sowie etwa  $700^\circ\text{C}$  für  
die Glasübergangstemperatur von NASICON Keramiken.

Die genannten oxidischen Materialien sind für den Einsatz in  
einer ASSB besonders geeignet, weil sie eine ionische  
Leitfähigkeit von über  $1\text{mS/cm}$  (Milli-Siemens pro Zentimeter)  
30 besitzen und thermisch sowie chemisch sehr stabil sind.

In einer anderen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Si-

Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung weist der Feststoffelektrolyt eine Kristallinität mit hoher Ionenleitfähigkeit auf, welche mittels der Kurzzeittemperung gezielt einstellbar ist.

- 5 Die Kurzzeittemperung ermöglicht wie vorbenannt den Aufbau der erfindungsgemäßen planaren Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung. Der flächige Kontakt ermöglicht die gute ionische Leitfähigkeit zwischen der Aktivschicht der Si-Anode und dem Feststoffelektrolyten. Die künstliche SEI als  
10 Zwischenschicht zwischen der Si-Anode und dem Feststoffelektrolyten kann den Kontakt zwischen beiden Schichten zusätzlich verbessern. Ansonsten wäre ein schlechter Kontakt zwischen Si-Anode und Feststoffelektrolyt geprägt durch eine Degradation der Oberfläche des  
15 Feststoffelektrolyten, insbesondere bei Li Metall-Anoden.

- Die Aufgabe der Erfindung wird auch durch eine Festkörperbatterie zelle gelöst, die eine Kathode und eine planare Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung, die mit dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 hergestellt  
20 wird, umfasst, wobei die Si-Anode, der Feststoffelektrolyt sowie die Kathode planar aufgebaut ausgebildet sind.

- Die Herstellung einer kompletten Festkörperbatterie zelle bzw. Festkörperbatterie in einem planaren Abscheideverfahren zusammen mit dem Feststoffelektrolyten ist besonders  
25 vorteilhaft, weil der planare Aufbau die Herstellung sowohl eines Feststoffelektrolyten auf eine planare Si-Anode ermöglicht als auch das Aufbringen einer Si-Anode und eines Kupfer-Stromleiters direkt auf dem Feststoffelektrolyten realisierbar macht.

- 30 In einer weiteren anderen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Festkörperbatterie zelle ist eine



Aktivschicht als Kathode aus  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$  oder  $\text{LiCoO}_2$  ausgebildet und auf der Aktivschicht als Kathode ist ein Stromkollektor, vorzugsweise aus Aluminium, ausgebildet.

Für die Kathode sind insbesondere Materialien geeignet, die  
5 eine trockene Abscheidung ermöglichen. Bekannt ist eine  
lagenweise Abscheidung von  $\text{LiFePO}_4$  als Kathode aus dem Stand  
der Technik. Die angegebenen Materialien lassen sich planar  
durch Sputtern herstellen (siehe: 1. Bünting, A.,  
Uhlenbruck, S., Sebold, D., Buchkremer, H. P. & Vaßen, R.  
10 Three-Dimensional, Fibrous Lithium Iron Phosphate Structures  
Deposited by Magnetron Sputtering. ACS Appl. Mater.  
Interfaces 7, 22594-22600 (2015) oder 2. Fischer, J. et al.  
Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries  
in the material system Li-Mn-O by r.f. magnetron sputtering.  
15 Thin Solid Films 528, 217-223 (2013), was für die  
Herstellung von Schichtstapeln besonders gut geeignet ist.

In einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen  
Festkörperbatterie zelle sind ein anodenseitiger Aufbau, der  
die Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung, eine Si-Anode-  
20 Kupferstromkollektor-Verbindung umfasst sowie ein  
kathodenseitiger Aufbau, der eine Feststoffelektrolyt-  
Kathode-Aluminium-Stromkollektor-Verbindung und / oder eine  
Katholyt-Aluminium-Stromkollektor-Verbindung umfasst,  
separat voneinander herstellbar und aufbaubar, wobei die Si-  
25 Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung, die Si-Anode-  
Kupferstromkollektor-Verbindung sowie die  
Feststoffelektrolyt-Kathode-Aluminium-Stromkollektor-  
Verbindung und / oder die Katholyt-Aluminium-Stromkollektor-  
Verbindung in einem finalen Fertigungsschritt über einen  
30 jeweiligen Bulk-Kontakt miteinander verbindbar ausgestaltet  
sind.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es erstmals möglich, die Herstellungsreihenfolge der Schichten einer kompletten Festkörperbatteriezelle in verschiedenen Herstellungsreihenfolgen zu realisieren bzw. alle Teile der Festkörperbatteriezelle auch getrennt voneinander herzustellen, mit der Besonderheit, dass die Übergangskontakte bereits fertig ausgebildet sind. Unter einem Übergangskontakt wird beispielsweise das Interface zwischen Si-Anode und Feststoffelektrolyt verstanden. Es müssen daher nur noch gleich ausgebildete Materialien zusammengefügt werden. Es ist bei dem anodenseitigen Aufbau erstmals möglich, durch den planaren Aufbau, die Aktivschicht der Si-Anode direkt auf einen Feststoffelektrolyten aufzubringen und anschließend den Kupferstromkollektor abzuschneiden oder aber zuerst auf dem Cu-Stromkollektor die planare Aktivschicht abzuschneiden und anschließend den Feststoffelektrolyten. Für den kathodenseitigen Aufbau existieren bereits Verfahren, um den Feststoffelektrolyten und die Kathode miteinander zu koppeln, d. h. auf einen Feststoffelektrolyten die Aktivschicht der Kathode aufzubringen und anschließend den Al-Stromkollektor oder auf den Al-Stromkollektor die Aktivschicht der Kathode abzuschneiden und anschließend den Feststoffelektrolyten. Die Schichtzusammensetzungen, also Si-Anode-Feststoffelektrolyt und / oder Cu-Stromkollektor-Si-Anode und / oder Feststoffelektrolyt-Kathode-Aluminium-Stromkollektor, können nun zur Vereinfachung der Fertigung separat voneinander hergestellt werden, wobei für die Fertigung bzw. Ausbildung der Festkörperbatteriezelle diese Schichtzusammensetzungen über ihre jeweiligen Bulk-Kontakte miteinander verbunden/in Verbindung gebracht werden. Unter einem Bulk-Kontakt wird beispielsweise bei der Verbindung zwischen den Schichtzusammensetzungen Si-Anode-

Feststoffelektrolyt und Cu-Stromkollektor-Si-Anode die Kopplung der Aktivschichtteile verstanden oder bei der Verbindung zwischen den Schichtzusammensetzungen Si-Anode-Feststoffelektrolyt und Feststoffelektrolyt-Kathode-Aluminium-Stromkollektor wird unter dem Bulk-Kontakt die Kopplung über den Feststoffelektrolyten verstanden. Gegebenenfalls kann die Kopplung durch einen Temperaturschritt unterstützt werden.

Die Aufgabe der Erfindung wird auch durch eine Festkörperbatterie gelöst, die aus mehr als einer Festkörperbatteriezelle besteht, wobei die mehr als eine Festkörperbatteriezelle aufeinander mit den bereitgestellten Herstellungsverfahren planar aufgebracht und gestapelt werden. Die Kontaktierung kann parallel und / oder in Reihe miteinander verbunden ausgebildet sein.

Die Erfindung soll nachfolgend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Die Zeichnungen zeigen

Fig. 1 Beispielhafter Aufbau und Funktion einer Lithium-Ionen-Zelle mit Flüssigelektrolyt beim Entladevorgang (Stand der Technik);

Fig. 2 Ablauf des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens für eine Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung a) in der Reihenfolge: Feststoffelektrolyt-Anode; b) in der Reihenfolge: Stromkollektor-Aktivschicht-Feststoffelektrolyt;

Fig. 3 Aufbau einer Festkörperbatteriezelle bzw. weiterer Schichten hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen

Verfahren durch aufeinandergestapelte  
Batteriezellenkomponenten;

Fig. 4 Schematische Darstellung einer  
Festkörperbatteriezelle mit Materialbeispielen für  
5 die einzelnen Schichten;

Fig. 5 Schematische Darstellung einer weiteren  
Herstellungsvariante für eine  
Festkörperbatteriezelle gemäß dem erfindungsgemäßen  
Verfahren zur Herstellung einer Si-Anode-  
10 Feststoffelektrolyt-Verbindung;

Fig. 6 Aufbau einer Festkörperbatterie aus mehreren,  
parallelgeschalteten, in einem Verfahren  
hergestellte Festkörperbatteriezellen.

Zur Herstellung von Feststoffelektrolyten 11 ist  
15 typischerweise ein hoher Energieeintrag nötig, um eine  
kristalline Struktur mit hoher Ionenleitfähigkeit  
herzustellen. Hierzu ist das erfindungsgemäße Verfahren  
geeignet, einen stabilen Anodenaufbau zu realisieren, um  
entweder auf den Festkörperelektrolyten 11 eine  
20 Anodenstruktur 9 aufzubringen (Fig. 2a) oder auf einen  
Stromkollektor 2 mit einer Aktivschicht 9, die zusammen eine  
Anode 9 bilden, einen Feststoffelektrolyten 11 aufzubringen  
(Fig. 2b). Die Kurzzeittemperung, insbesondere die  
Blitzlampentemperung kann nachfolgend dazu genutzt werden,  
25 um durch einen gezielten Energieeintrag die Lage des  
Feststoffelektrolyten zu kristallisieren, ohne die Anode  
maßgeblich zu beschädigen (gemäß Fig. 2b).

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht in vorteilhafter  
Weise, das Prozessieren der Silizium-Anode-  
30 Feststoffelektrolyt-Verbindung 10 in zwei Richtungen

durchzuführen. Entweder es wird auf einem Feststoffelektrolyten 11 eine Multilagenstruktur 9 als Aktivschicht der Anode in einem trockenen Verfahren und anschließend der Stromkollektor 2 abgeschieden (Fig. 2a) oder auf einem Stromkollektor 2 wird zunächst die Multilagenstruktur 9 für die Aktivschicht der Anode und anschließend der Feststoffelektrolyt 11 abgeschieden (Fig. 2b), also in umgekehrter Reihenfolge. Die Lagen bzw. Schichten werden durch die Kurzzeitemperaturung stabilisiert. Dadurch kann die Herstellung des Festkörperelektrolyten getrennt von der Anodenherstellung erfolgen.

In der ersten Variante (Figur 2a) wird im Herstellungsprozess die Si-Anode aus mindestens einer Lage aus einem Metall und / oder Silizium oder aus einem Mischsystem, welches aus mit mindestens einem Metall versetzten Silizium besteht, abgeschieden, partikulär mit Zusatzschichten. Die direkte Aufbringung der Anode 9 auf den Feststoffelektrolyten 11 ermöglicht einen optimalen ionischen Kontakt zum normalerweise schwierig zu kontaktierenden Feststoffelektrolyten 11. Die hierzu nötigen Prozessparameter sowie Temperprozesse mittels Blitzlampentemperatur sollten den bestehenden Feststoffelektrolyten 11 nur unwesentlich beeinflussen. Abschließend kann ein Stromkollektor 2 in geeigneter Schichtdicke auf die Struktur „Feststoffelektrolyt und Si-Anode“ aufgebracht werden.

Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren (siehe Figur 3) kann der Stromkollektor 2 anodenseitig in dem Prozess hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit, Schichtdicke (bspw. 3  $\mu\text{m}$ ) sowie Gewicht optimiert werden, da dieser keine tragende Funktion erfüllen muss. Für das Anbringen einer Stromabführung ist ein flächiger Kontakt

notwendig, welcher beispielsweise durch das Aufwalzen eines geeigneten dicken Ableiterföhnchens auf die Anode 9 direkt oder auf die Anode 9, vorbereitet mit einer flächigen Metallabscheidung zur Widerstandsreduzierung, realisiert werden kann. Die nachfolgende erneute Abscheidung einer Si-Anode 9 ist weiterhin vom Substrat 2 unabhängig realisierbar. Mit geeigneten Verfahren zur weiteren Abscheidung des Feststoffelektrolyten 11, der Kathode 7, des Stromkollektors 8 der Kathode sowie weiterer Batteriezellenaufbauten kann ein beliebiger Stapel einer Batterie (Figur 6) aus mehreren Zellen 14 aufgebaut werden. Damit kann auch die Kapazität einer Festkörperbatterie 15 einfach realisiert bzw. eingestellt werden. Dieses Stacking aus Anode 9 /Feststoffelektrolyt 11 /Kathode 7 erlaubt einen hochintegrierten Ansatz für den Bau von All-Solid-State-Batterien.

Die Zwischenschicht 16 zwischen Anode 9 und Feststoffelektrolyt 11 (siehe Fig. 4) dient der Grenzflächenmodifikation (interface engineering) und erlaubt das gezielte Aufbringen der Anode 9 auf den Feststoffelektrolyten 11 ohne Mehraufwand.

Figur 5 zeigt eine Herstellungsvariante für eine Festkörperbatteriezelle 14 gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung 10. Bei diesem Ausführungsbeispiel wird sowohl die Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung 10 als auch die Si-Anode-Kupferstromkollektor-Verbindung 20 und die Feststoffelektrolyt-Kathode-Aluminium-Stromkollektor-Verbindung und / oder Katholyt-Aluminium-Stromkollektor-Verbindung 19 separat voneinander hergestellt. Für die Fertigung bzw. Ausbildung der Festkörperbatteriezelle werde

die separat hergestellten Schichtzusammensetzungen 10, 20, 19 über ihre jeweiligen Bulk-Kontakte miteinander verbunden werden. Unter einem Bulk-Kontakt wird beispielsweise bei der Verbindung Si-Anode-Feststoffelektrolyt 10 und Cu-Stromkollektor-Si-Anode 20 die Aktivschicht 9 verstanden und bei der Verbindung zwischen dem Si-Anode-Feststoffelektrolyt 10 und dem Feststoffelektrolyt-Kathode-Aluminium-Stromkollektor 19 wird unter dem Bulk-Kontakt der Feststoffelektrolyt 11 verstanden. Unter einem Katholyt 17 wird die Mischung der Kathode 7 mit dem Feststoffelektrolyten 11 verstanden.

Die Erfindung ermöglicht es, die Herstellungsreihenfolge der Schichten einer Festkörperbatterie in verschiedenen Herstellungsreihenfolgen zu realisieren bzw. Teile der Festkörperbatterie mit definierter Schnittstelle auch getrennt voneinander herzustellen und dann in einem abschließenden Prozess einfach miteinander zu verbinden.

Die Herstellung der in Figur 6 dargestellten Stapelung an Schichten für eine Festkörperbatterie 15 kann entweder gemäß einer ersten Variante des Herstellungsverfahrens für eine Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung 10 erfolgen, bei der die Aktivschicht 9 und der Stromkollektor 2 der Anode auf den Feststoffelektrolyten 11 aufgebracht werden, oder gemäß einer zweiten Variante des Herstellungsverfahrens für eine Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung 10, bei der auf einen Stromkollektor 2 eine Aktivschicht 9 als Anode und anschließend der Feststoffelektrolyt 11 aufgebracht werden oder einer Kombination aus beiden Varianten.

Das Aufbringen der Si-Anode 9 direkt auf den Feststoffelektrolyten 11 ermöglicht ein Stapeln in einem

einzigsten Prozess statt wie bisher in mehreren Anlagen bzw. Konzepten. Damit ergeben sich neue Möglichkeiten der Performancesteigerung durch die gezielte Beeinflussung der Interfaces. Die Anzahl der Anlagen für die Herstellung  
5 reduzieren sich.

Da Feststoffelektrolyte, insbesondere keramische Feststoffelektrolyte, sehr dick und starr sind, kann die notwendige Stabilität für eine Anode bzw. Festkörperbatteriezelle durch den Feststoffelektrolyten  
10 aufgebaut werden, anstatt wie bisher durch den Stromkollektor der Anode. Damit lässt sich eine Einsparung von Metall erzielen. Die Fokussierung für Optimierungen kann daher auf den elektrischen Kontakt zwischen den Grenzflächen der einzelnen Batteriestrukturen gerichtet werden.

15 Da Interfaces in Festkörperbatterien 15 kritischer sind als die Bulk Eigenschaften stehen das Design und die Fertigung der Interfaces im Vordergrund.

Eine Stapelung einzelner Festkörperbatteriezellen 14, wie sie in Fig. 6 dargestellt ist, ist notwendig, um eine  
20 ausreichende Gesamtkapazität für eine Festkörperbatterie 15 zu realisieren. Bislange war dies nicht möglich, da es keine umkehrbare Fertigung gab, um eine Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung 10 ausgehend von einem Feststoffelektrolyten 11 aufzubauen. Dies wird erst durch  
25 den planaren Aufbau des Feststoffelektrolyten 11 und der planaren Anode, der Kurzzeittemperung sowie der Verwendung trockener Abscheideprozesse ermöglicht.



**Verfahren zur Herstellung einer Si-Anode-  
Feststoffelektrolyt-Verbindung sowie eine Festkörper-Li-  
Ionen-Batteriezelle und Festkörper-Li-Ionen-Batterie**

**Bezugszeichenliste**

- |    |                                                                                                                                    |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5  | 1 Lithium-Ionen-Batterie                                                                                                           |
|    | 2 Kollektor auf Anoden-Seite                                                                                                       |
|    | 3 SEI-Solid-Electrolyte-Interphase                                                                                                 |
|    | 4 Elektrolyt                                                                                                                       |
|    | 5 Separator                                                                                                                        |
| 10 | 6 Leitende Zwischenphase                                                                                                           |
|    | 7 Kathode, positive Elektrode                                                                                                      |
|    | 8 Kollektor auf Kathodenseite                                                                                                      |
|    | 9 Anode, negative Elektrode, Aktivschicht bzw.<br>Multilagenstruktur                                                               |
| 15 | 10 Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung                                                                                   |
|    | 11 Feststoffelektrolyt                                                                                                             |
|    | 12 Fertigungsreihenfolge 1                                                                                                         |
|    | 13 Fertigungsreihenfolge 2                                                                                                         |
|    | 14 Festkörperbatteriezelle                                                                                                         |
| 20 | 15 Festkörperbatterie                                                                                                              |
|    | 16 Zwischenschicht; künstliche Solid Electrolyte Interface                                                                         |
|    | 17 Katholyt                                                                                                                        |
|    | 19 Feststoffelektrolyt-Kathode-Aluminium-Stromkollektor-<br>Verbindung und / oder Katholyt-Aluminium-Stromkollektor-<br>Verbindung |
| 25 |                                                                                                                                    |
|    | 20 Si-Anode-Kupfer-Stromkollektor-Verbindung                                                                                       |

**Verfahren zur Herstellung einer Si-Anode-  
Feststoffelektrolyt-Verbindung sowie eine Festkörper-Li-  
Ionen-Batteriezelle und Festkörper-Li-Ionen-Batterie**

**Bezugszeichenliste**

- 5     1.    Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-  
Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10), die für den  
Einsatz in einer Festkörperbatterie (15) geeignet ist,  
dadurch gekennzeichnet, dass auf einen  
porösen Feststoffelektrolyten (11) eine  
10    Multilagenstruktur als Aktivschicht der Si-Anode (9) in  
einem trockenen Abscheideverfahren abgeschieden wird,  
wobei die Multilagenstruktur (9) einer  
Kurzzeittemperung unterzogen wird und ein  
Stromkollektor (2), vorzugsweise aus Kupfer auf der  
15    Multilagenstruktur (9) abgeschieden wird.
2.    Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-  
Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) nach Anspruch  
1, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen  
den Feststoffelektrolyten (11) und der  
20    Multilagenstruktur (9) eine Zwischenschicht (16) zur  
Stabilisierung zwischen dem Feststoffelektrolyten (11)  
und der Aktivschicht der Si-Anode (9) abgeschieden  
wird.
3.    Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-  
25    Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) nach Anspruch  
1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Abscheidung der Multilagenstruktur (9) lagenweise  
erfolgt, wobei die Multilagenstruktur (9) aus  
mindestens einer Lage aus einem Metall und / oder  
30    Silizium gebildet wird oder aus einem Mischsystem,  
welches aus mit mindestens einem Metall versetzten

Silizium besteht, gebildet wird.

4. Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) einem der vorherigen Ansprüche, d a d u r c h  
5 g e k e n n z e i c h n e t, dass das Metall aus mindestens einem der Materialien Mangan, Mn, Cobalt, Co, Eisen, Fe, Magnesium, Mg, Titan, Ti, Nickel, Ni, Aluminium, Al, Zinn, Sn, Gold, Au und / oder Silber, Ag, und / oder einer Mischung aus diesen Materialien gebildet  
10 wird.
5. Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) nach einem der vorherigen Ansprüche, d a d u r c h  
15 g e k e n n z e i c h n e t, dass das trockene Abscheideverfahren ein PVD-Prozess, beispielsweise Sputtern oder Elektronenstrahlverdampfen ist.
6. Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) nach einem der vorherigen Ansprüche, d a d u r c h  
20 g e k e n n z e i c h n e t, dass die Verfahrensschritte für die Herstellung der planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) in umgekehrter Reihenfolge erfolgen und zwar, dass die Multilagenstruktur als Aktivschicht auf dem  
25 Stromkollektor (2) der Si-Anode (9), vorzugsweise Kupfer, in einem trockenen Abscheideverfahren abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeitemperatur mit einem kontrollierten und einstellbaren Energieeintrag in die Multilagenstruktur  
30 der Si-Anode (9) unterzogen wird, eine Zwischenschicht (16) auf der Multilagenstruktur (9) zur Stabilisierung

zwischen dem Feststoffelektrolyten (11) und der Aktivschicht der Si-Anode (9) abgeschieden wird und der Feststoffelektrolyt (11) abgeschieden wird, wobei dieser einer Kurzzeittemperung zur Kristallisierung des Feststoffelektrolyten (11) unterzogen wird.

7. Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) nach einem der vorherigen Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass mittels der Kurzzeittemperung ein Energieeintrag in die abgeschiedenen Lagen der Multilagenstruktur (9) und / oder Schichten der Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) kontrolliert wird.

8. Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) nach einem der vorherigen Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Kurzzeittemperung eine Blitzlampentemperung ist und mittels einer Blitzlampe mit einer Blitzlichtdauer im Bereich von 0,2 bis 20ms und einer Energiedichte im Bereich von 0,3 bis 160J/cm<sup>2</sup> und / oder einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchführbar ist.

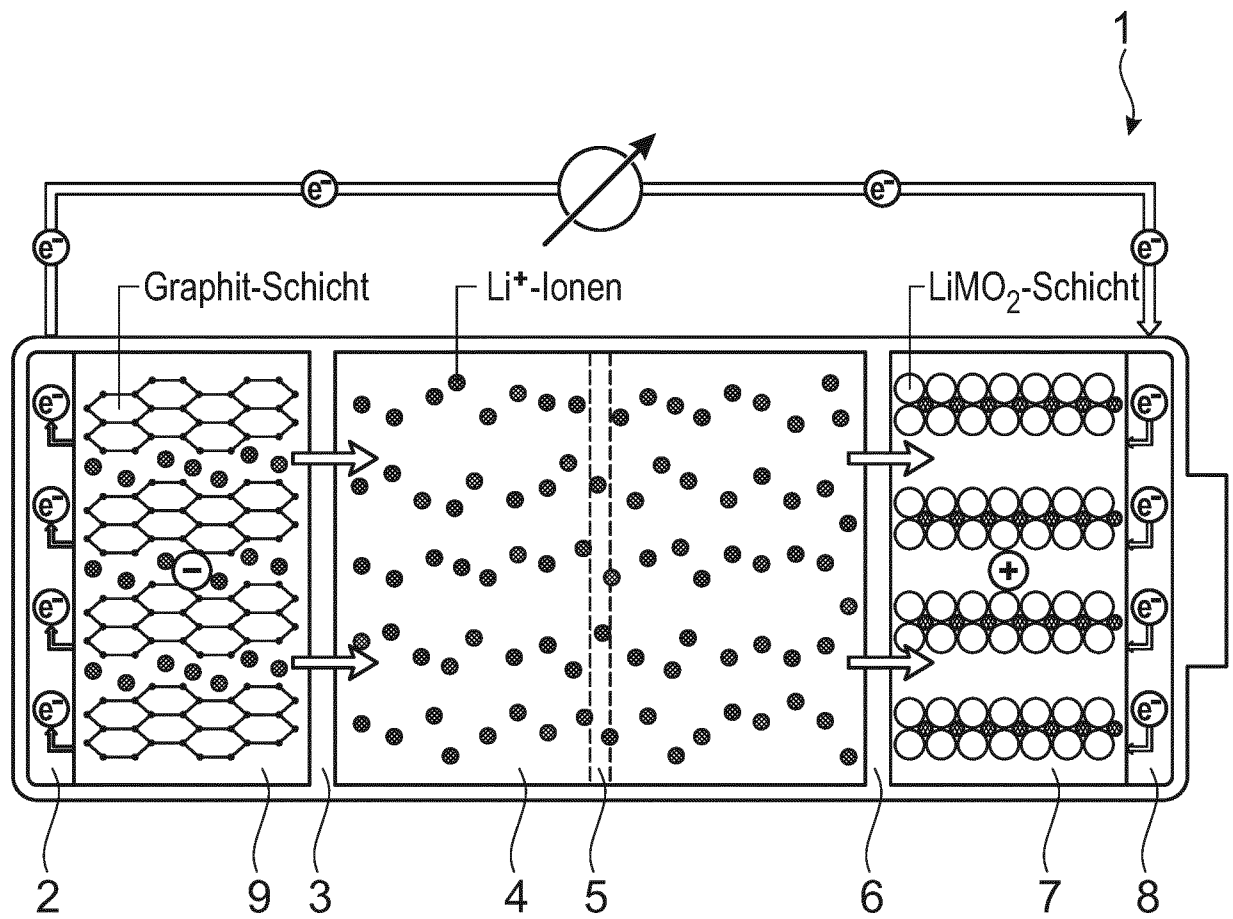
9. Verfahren zur Herstellung einer planaren Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) nach einem der vorherigen Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Kurzzeittemperung eine Lasertemperung ist und mittels eines Lasers mit einer Temperungszeit im Bereich von 0,01 bis 100ms durch das Einstellen einer Scangeschwindigkeit einer lokalen Erhitzungsstelle und einer Energiedichte im Bereich von 0,1 bis 100J/cm<sup>2</sup> und / oder mit einer

Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchführbar ist.

10. Eine planare Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, d a d u r c h  
5 g e k e n n z e i c h n e t, dass der Feststoffelektrolyt (11) bevorzugtermaßen aus einem oxidischen Material besteht, insbesondere von Granatstrukturoxiden, NASICON-typ Phosphat Glaskeramiken oder Oxynitriden.
- 10 11. Die planare Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10) gemäß Anspruch 10, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, dass der Feststoffelektrolyt (11) eine Kristallinität mit hoher Ionenleitfähigkeit aufweist, welche mittels der Kurzzeitemperatur gezielt  
15 einstellbar ist.
12. Festkörperbatteriezelle (14) umfassend eine Kathode (7) und eine planare Silizium-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10), die mit dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 hergestellt wird, d a d u r c h  
20 g e k e n n z e i c h n e t, dass die Si-Anode (9), der Feststoffelektrolyt (11) sowie die Kathode (7) planar aufgebaut ausgebildet sind.
13. Festkörperbatteriezelle (14) nach Anspruch 12, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Kathode  
25 (7) aus einer Aktivschicht aus  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$  oder  $\text{LiCoO}_2$  ausgebildet ist und auf der Aktivschicht als Kathode ein Stromkollektor (8), vorzugsweise aus Aluminium, ausgebildet ist.
14. Festkörperbatteriezelle (14) gemäß einem der vorherigen  
30 Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

- ein anodenseitiger Aufbau umfassend die Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10), eine Si-Anode-Kupferstromkollektor-Verbindung (20) sowie ein kathodenseitiger Aufbau umfassend eine
- 5 Feststoffelektrolyt-Kathode-Aluminium-Stromkollektor-Verbindung und / oder Katholyt-Aluminium-Stromkollektor-Verbindung (19) separat voneinander herstellbar und aufbaubar sind, wobei die Si-Anode-Feststoffelektrolyt-Verbindung (10), die Si-Anode-Kupferstromkollektor-Verbindung (20) sowie die
- 10 Feststoffelektrolyt-Kathode-Aluminium-Stromkollektor-Verbindung und / oder die Katholyt-Aluminium-Stromkollektor-Verbindung (19) in einem finalen Fertigungsschritt über einen jeweiligen Bulk-Kontakt
- 15 (9, 11) miteinander verbindbar ausgestaltet sind.
15. Festkörperbatterie (15) bestehend aus mehr als einer Festkörperbatteriezelle (14) nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die mehr als eine Festkörperbatteriezelle (14) aufeinander planar
- 20 gestapelt ausgebildet sind und eine Kontaktierung parallel und / oder in Reihe miteinander verbunden ausgebildet ist.

1 / 6



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

Fig. 1

2 / 6

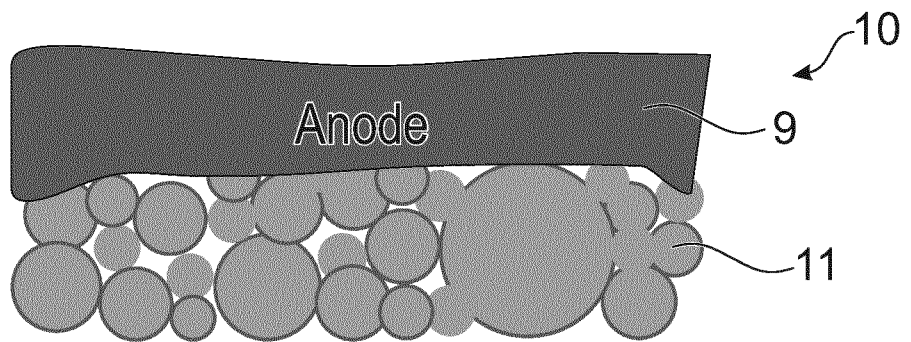


Fig. 2a

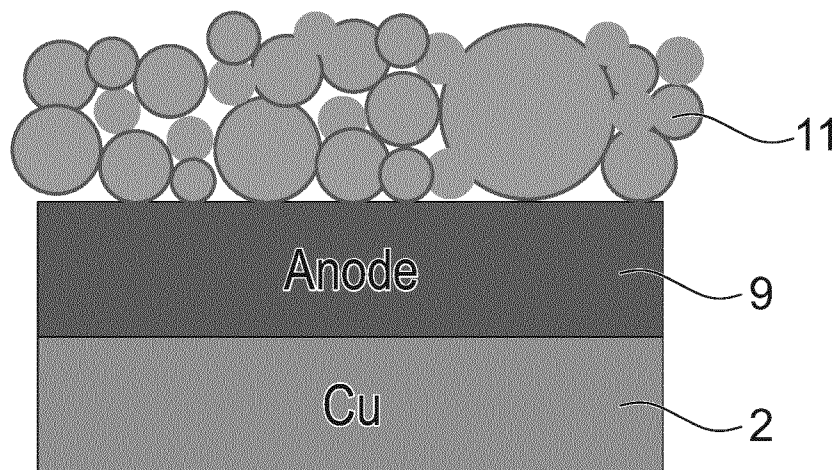


Fig. 2b



3 / 6

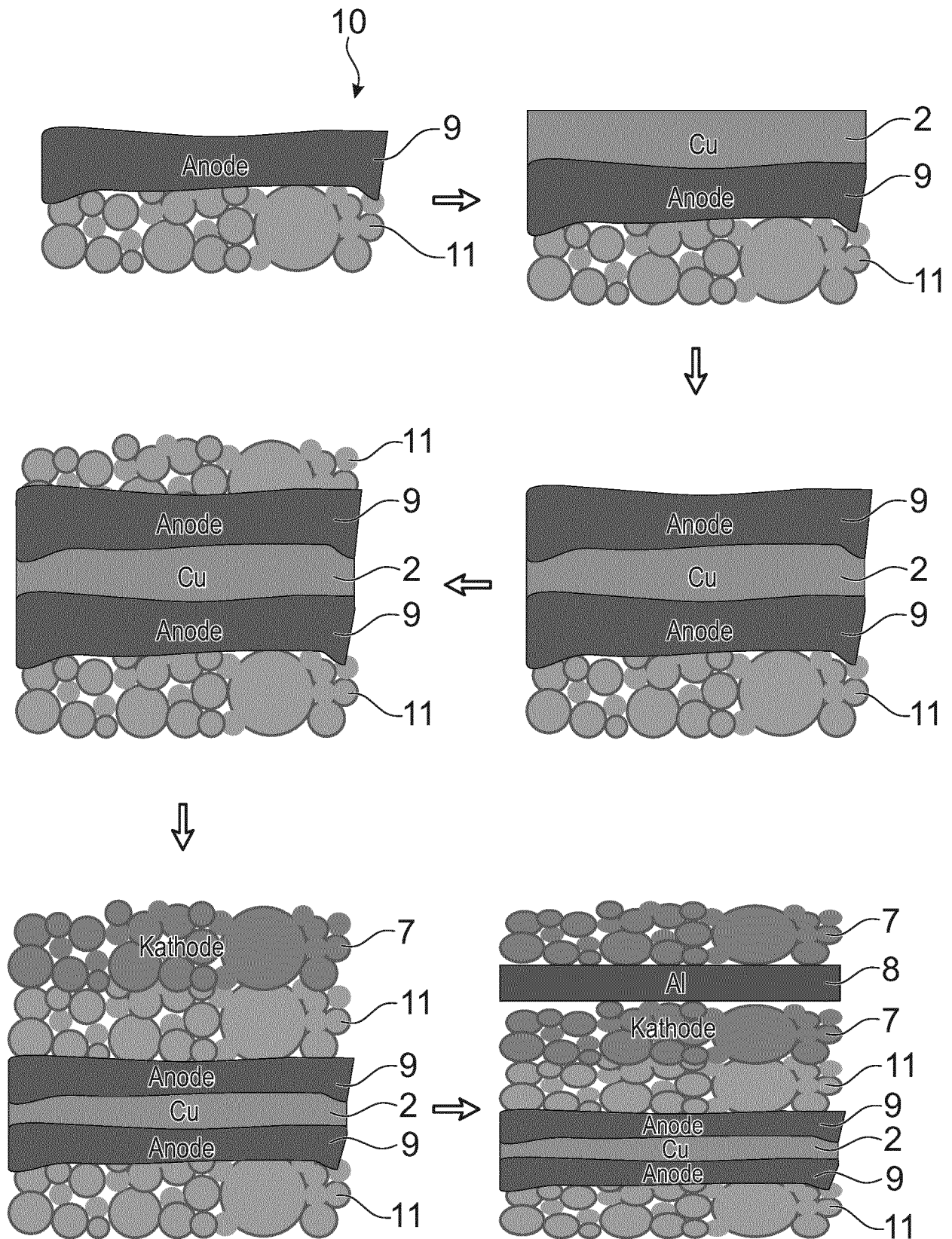


Fig. 3

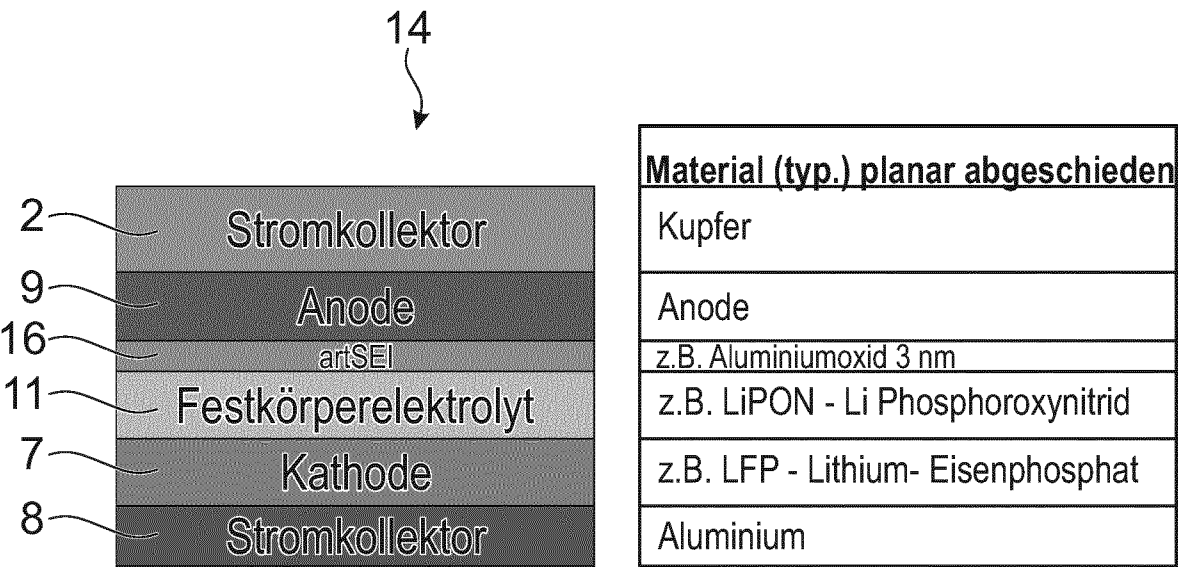


Fig. 4

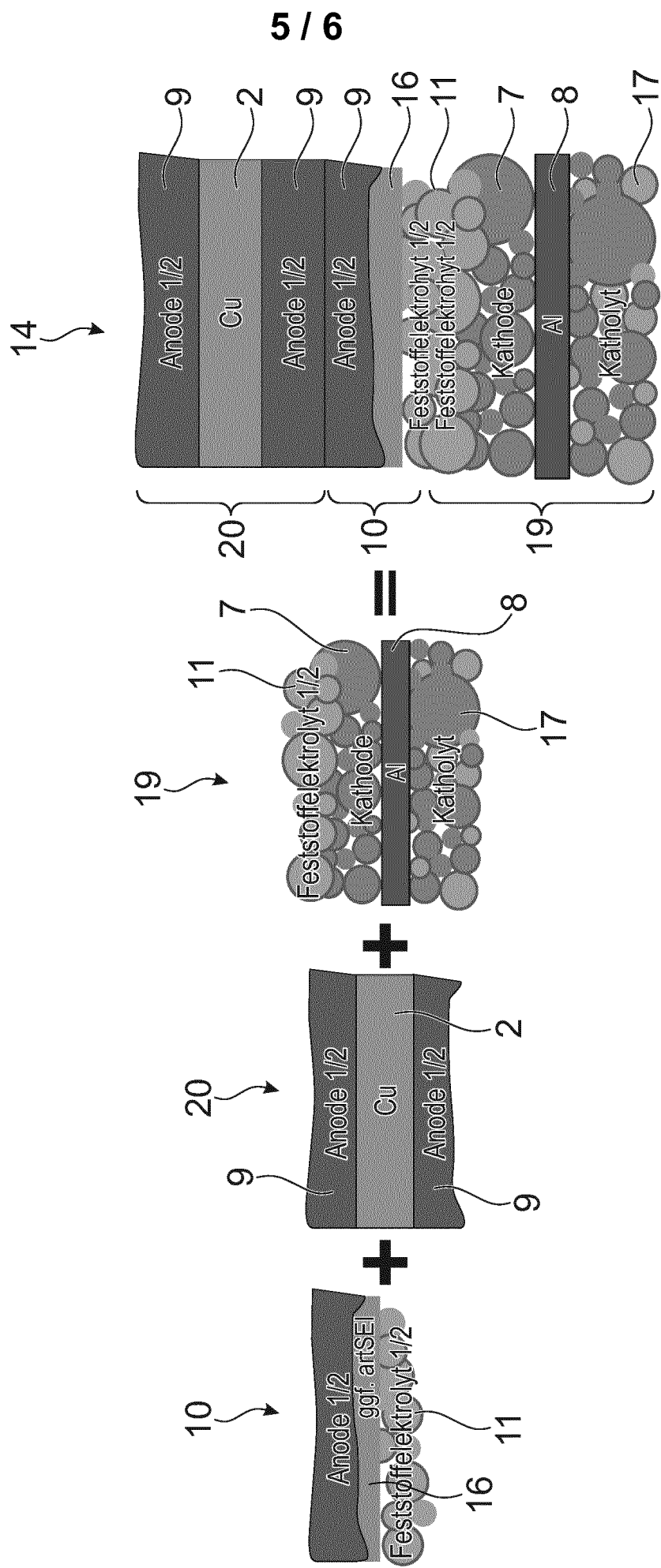


Fig. 5

6 / 6

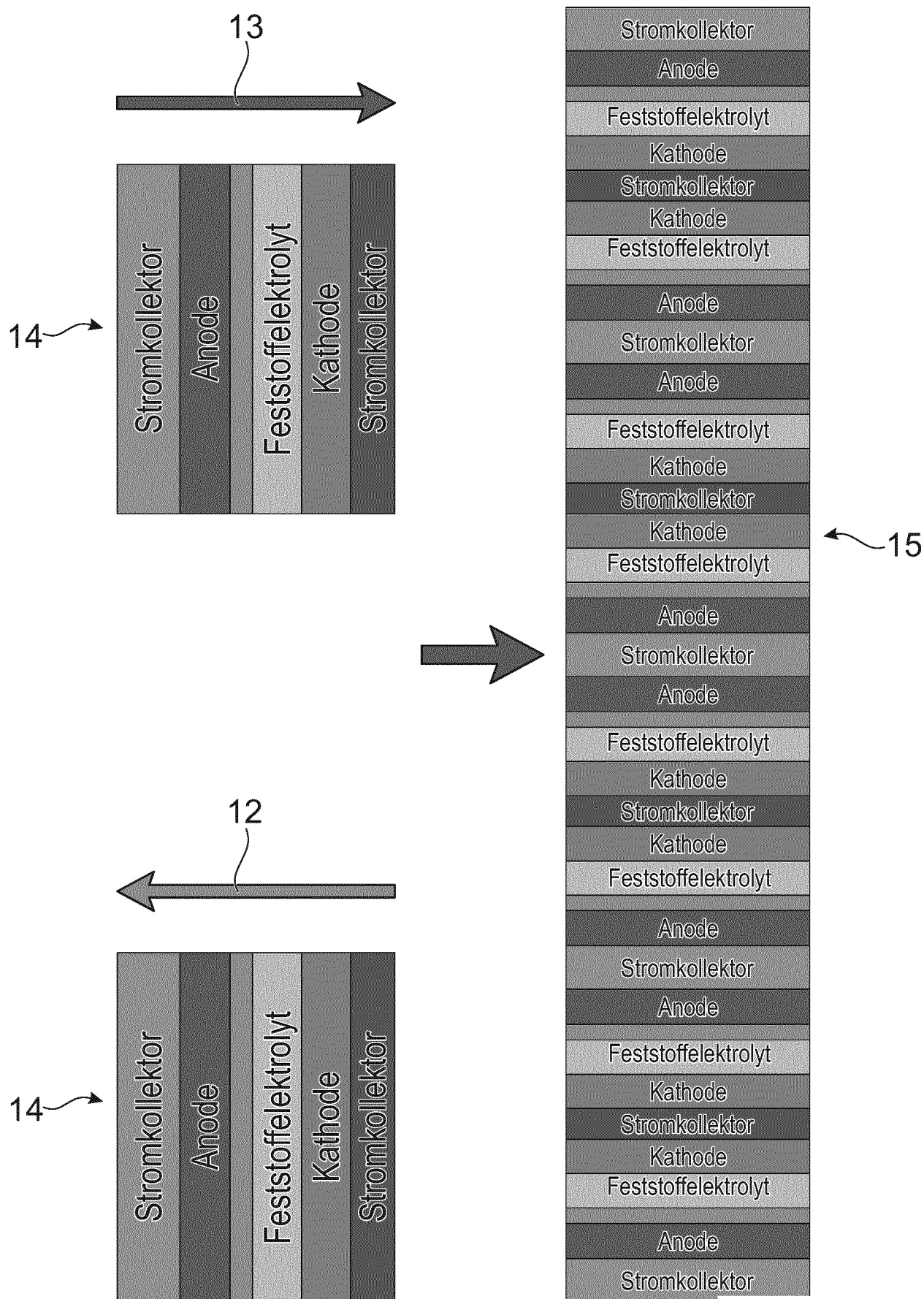


Fig. 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/053069

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 4/1395**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i;  
**H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/0585**(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         | JP 2017188313 A (TOYOTA MOTOR CORP) 12 October 2017 (2017-10-12)<br>paragraph [0017]<br>example 1                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1-15                  |
| A         | ZHAO NING ET AL. "Cycle stability of lithium/garnet/lithium cells with different intermediate layers"<br><i>RARE METALS - XIYOU JINSHU, PRESS OF METALLURGICAL INDUSTRY, BEIJING, CN</i> , Vol. 37, No. 6, 14 May 2018 (2018-05-14), pages 473-479,<br>[retrieved on 2018-05-14]<br>DOI: 10.1007/S12598-018-1057-3<br>ISSN: 1001-0521, XP036513099<br>the whole document | 1-15                  |
| A         | POLAT B.D. ET AL. "Compositionally graded SiCu thin film anode by magnetron sputtering for lithium ion battery"<br><i>THIN SOLID FILMS</i> , AMSTERDAM, NL, Vol. 596, 22 May 2015 (2015-05-22), pages 190-197<br>DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.085<br>ISSN: 0040-6090, XP093048394<br>the whole document                                                                    | 1-15                  |



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

23 May 2023

Date of mailing of the international search report

31 May 2023

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

Gregori, Giuliano

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2023/053069****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | SALAH MOHAMMED ET AL. "Binary silicon-based thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review"<br><i>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> ,<br>Vol. 520, 20 December 2021 (2021-12-20),<br>[retrieved on 2021-12-20]<br>DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230871<br>ISSN: 0378-7753, XP086925301<br>the whole document | 1-15                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

**PCT/EP2023/053069**

| Patent document<br>cited in search report |            |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2017188313 | A | 12 October 2017                      | NONE                    |                                      |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                        |
| INV.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | H01M4/131                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | H01M4/134                                              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | H01M10/0562                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | H01M10/0585                                            |
| ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                        |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                        |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                        |
| 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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                        |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                        |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                                                       | Betr. Anspruch Nr.                                     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 2017 188313 A (TOYOTA MOTOR CORP)<br>12. Oktober 2017 (2017-10-12)<br>Absatz [0017]<br>Beispiel 1                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-15                                                   |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | ZHAO NING ET AL: "Cycle stability of lithium/garnet/lithium cells with different intermediate layers",<br>RARE METALS - XIYOU JINSHU, PRESS OF METALLURGICAL INDUSTRY, BEIJING, CN,<br>Bd. 37, Nr. 6, 14. Mai 2018 (2018-05-14),<br>Seiten 473-479, XP036513099,<br>ISSN: 1001-0521, DOI:<br>10.1007/S12598-018-1057-3<br>[gefunden am 2018-05-14]<br>das ganze Dokument | 1-15                                                   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | -----<br>--/--                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                        |
| <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 :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"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)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"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<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"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<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                        |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts    |
| 23. Mai 2023                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 31/05/2023                                             |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Gregori, Giuliano |



| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                    |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie*                                            | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                       | Betr. Anspruch Nr. |
| A                                                     | <p>POLAT B.D. ET AL: "Compositionally graded SiCu thin film anode by magnetron sputtering for lithium ion battery", THIN SOLID FILMS, Bd. 596, 22. Mai 2015 (2015-05-22), Seiten 190-197, XP093048394, AMSTERDAM, NL<br/>ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.085<br/>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>                         | 1-15               |
| A                                                     | <p>SALAH MOHAMMED ET AL: "Binary silicon-based thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 520, 20. Dezember 2021 (2021-12-20), XP086925301, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230871<br/>[gefunden am 2021-12-20]<br/>das ganze Dokument</p> <p>-----</p> | 1-15               |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2023/053069

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| JP 2017188313    A                                 | 12-10-2017                    | KEINE                             |                               |