

(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

3. Januar 2014 (03.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/001949 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/00 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB2013/054939

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. Juni 2013 (17.06.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12173568.2 26. Juni 2012 (26.06.2012) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder (nur für CY): BASF SCHWEIZ AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(71) Anmelder (nur für MN): BASF (CHINA) COMPANY LIMITED [CN/CN]; 300 Jiangxinsha Road, Shanghai, 200137 (CN).

(72) Erfinder: LANGE, Arno; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). COX, Gerhard; Birkental 20, 67098 Bad Dürkheim (DE). WOLF, Hannes; Paul-Klee-Straße 7, 67061 Ludwigshafen (DE). CSIHONY, Szilard; Hauptstrasse 375A, 69517 Gornheimertal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: COMPOSITE MATERIALS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : KOMPOSITMATERIALIEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a composite material, which contains a) at least one (semi)metal-containing phase and b) at least one organic polymer phase, comprising the copolymerization of at least one aryloxy (semi)metallate and/or aryloxy ester of a non-metal that forms oxoacids, wherein the non-metal is not carbon or nitrogen, (compound I), with at least one ketone, formaldehyde, and/or formaldehyde equivalent (compound II) in the presence of at least one (semi)metal compound that is not an aryloxy (semi)metallate, (compound III), wherein the weight of (semi)metal of compound III is at least 5 wt% in relation to the weight of compound I.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials, das a) mindestens eine (halb-)metallhaltige Phase und b) mindestens eine organische Polymerphase enthält, umfassend die Copolymerisation von -mindestens einem Aryloxy(halb-)metallat und/oder Aryloxyester eines Oxoaciden bildenden Nichtmetalls, wobei das Nichtmetall von Kohlenstoff und Stickstoff verschieden ist, (Verbindung I), mit -mindestens einem Keton, Formaldehyd und/oder Formaldehyd-Äquivalent (Verbindung II) in Gegenwart von -mindestens einer (Halb-)Metallverbindung, die kein Aryloxy(halb-)metallat ist, (Verbindung III), wobei das Gewicht an (Halb-)Metall der Verbindung III mindestens 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Verbindung I ist.



WO 2014/001949 A1

Kompositmaterialien und Verfahren zu deren Herstellung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Kompositmaterialien, die anorganische (halb-)metallhaltige Phasen und entweder Polymerphasen oder kohlenstoffhaltige Phasen aufweisen. Kompositmaterialien dieses Typs sind allgemein zugänglich durch reaktive Zwillingspolymerisation. Derartige Kompositmaterialien können zur Herstellung von wiederaufladbaren Batterien und Energiespeichern eingesetzt werden. Die Erfindung beschreibt des Weiteren die Verwendung der neuartigen Kompositmaterialien in Elektroden und elektrochemischen Zellen.

In der WO2010/112580 wird ein elektroaktives Material offenbart, das eine Kohlenstoffphase und mindestens eine MO_x -Phase enthält, wobei M ein Metall oder Halbmetall ist. Diese Phasen bilden co-kontinuierliche Phasendomänen und werden durch Zwillingspolymerisation mit anschließendem Calcinierungsschritt hergestellt. Gemäß dieser Schrift kann M ausgewählt sein unter B, Al, Si, Ti, Zr, Sn, Sb oder deren Mischungen. Dabei kann Si bis zu 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an M betragen.

WO2010/112581 beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung eines Nanokompositmaterials mit mindestens einer anorganischen oder metallorganischen Phase und einer organischen Polymerphase durch Zwillingspolymerisation. Darüber hinaus werden Nanokompositmaterialien mit einer Kohlenstoffphase und mindestens einer anorganischen Phase eines Halb-/Metalloxids oder Halb-/Metallnitrids beschrieben. Die offenbarten Nanokompositmaterialien weisen co-kontinuierliche Phasendomänen auf. Offenbart wird, dass die Metalle bzw. Halbmetalle eine Kombination von Si mit wenigstens einem weiteren Metallatom, insbesondere Ti oder Sn sein können.

In PCT/EP2012/050690 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials mit mindestens einer Oxid- und einer organischen Polymerphase dargestellt, was durch Copolymerisation von Aryloxy(halb-)metallaten oder Aryloxyestern von Oxosäuren bildenden Nichtmetallen mit Formaldehyd oder Formaldehyd-Äquivalenten erreicht wird. Calcinierung des Copolymerisats führt zu elektroaktiven Nanokompositmaterialien enthaltend eine anorganische Phase eines Halb-/Metalls und eine Kohlenstoffphase, wobei die Phasen in co-kontinuierlichen Phasendomänen auftreten.

EP-Anmeldung No. 11181795.3 beschreibt ein Verfahren basierend auf der Umsetzung von zinnhaltigen Monomeren durch Zwillingspolymerisation. Die offenbarten Kompositmaterialien weisen mindestens eine Zinnoxidphase und eine organische Polymerphase auf, wobei die Phasen in co-kontinuierlichen Phasendomänen vorliegen können. Dieses Kompositmaterial kann, wie in der EP-Anmeldung No. 11181795.3 geschildert, auch zur Herstellung eines Zinn-Kohlenstoff-Kompositmaterials benutzt werden.

EP-Anmeldung No. 11178160.5 offenbart ein elektroaktives Material umfassend eine Kohlenstoffphase und wenigstens eine SnO_x -Phase, wobei x für eine Zahl von 0 bis 2 steht, durch Umsetzung eines Novolakes mit einem Zinnsalz.

Um Anodenmaterialien basierend auf Kompositmaterialien mit nanoskaligen Kohlenstoff- und (Halb-)Metall-enthaltenden Phasen im großtechnischen Maßstab produzieren zu können, ist eine einfache, reproduzierbare und kostengünstige Herstellung erforderlich. Dies gilt auch für die dafür notwendigen Edukte. Ferner sollte es möglich sein, die Eigenschaften des synthetisierten Kompositmaterials, insbesondere den (Halb-)Metallgehalt, durch eine gezielte Modifizierung der Verfahrensbedingungen und/oder der Ausgangsprodukte zu steuern.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Kompositmaterial bereitzustellen, das als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien geeignet ist. Auch sollte ein Verfahren zu seiner Herstellung gefunden werden, womit sich das Kompositmaterial auf einfache Weise, mit reproduzierbarer Qualität und im großtechnischen Maßstab herstellen lässt, wobei die Produktion sicher, kostengünstig und mit leicht zugänglichen Ausgangsstoffen durchführbar sein sollte. Angestrebt war außerdem, dass der Gehalt an (Halb-)Metall in möglichst weiten Grenzen einstellbar sein sollte.

Die mit diesem Anodenmaterial hergestellten elektrochemischen Zellen sollten eine hohe Kapazität, Zyklenstabilität, Effizienz, Zuverlässigkeit, eine gute mechanische Stabilität und niedrige Impedanzen aufweisen. Darüber hinaus sollte das Verfahren für eine Vielzahl an Kombinationen verschiedener (Halb-)Metalle, die in einem flexiblen Mengenverhältnis einsetzbar sein sollten, anwendbar sein.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials enthaltend

a) mindestens eine (halb-)metallhaltige Phase und

b) mindestens eine organische Polymerphase,

wobei das Verfahren die Copolymerisation von

- mindestens einem Aryloxy(halb-)metallat und/oder Aryloxyester eines Oxosäuren bildenden Nichtmetalls, wobei das Nichtmetall von Kohlenstoff und Stickstoff verschieden ist, (Verbindung I) mit

- mindestens einem Keton, Aldehyd und/oder Aldehyd-Äquivalent (Verbindung II) in Gegenwart von

- mindestens einer (Halb-)Metallverbindung, die kein Aryloxy(halb-)metallat ist, (Verbindung III),

wobei das Gewicht an (Halb-)Metall der Verbindung III mindestens 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Verbindung I ist,

umfasst.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Kompositmaterial enthaltend

- a) mindestens eine (halb-)metallhaltige Phase und
- b) mindestens eine organische Polymerphase,

wobei mindestens eine (halb-)metallhaltige Phase zwei unterschiedliche (Halb-)Metalle enthält, das Gewicht jedes (Halb-)Metalls im Kompositmaterial mindestens 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht an Kohlenstoff im Kompositmaterial beträgt, mindestens eine organische Polymerphase mit mindestens einer (halb-)metallhaltigen Phase Phasendomänen bildet und der durchschnittliche Abstand (das arithmetische Mittel der Abstände) zweier benachbarter Domänen-identischer Phasen, ermittelt mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung, im Wesentlichen maximal 200 nm beträgt.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Kompositmaterial (im Folgenden auch als „elektroaktives Material“ bezeichnet) enthaltend

- a) mindestens eine Kohlenstoffphase und
- b) mindestens eine oxidische- und/oder (halb-)metallische Phase, die mindestens zwei unterschiedliche (Halb-)Metalle enthält,

wobei das Gewicht jedes (Halb-)Metalls des Kompositmaterials mindestens 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht an Kohlenstoff im Kompositmaterial beträgt, mindestens eine oxidische und/oder (halb-)metallische Phase und mindestens eine Kohlenstoffphase Phasendomänen bilden, der durchschnittliche Abstand (das arithmetische Mittel der Abstände) zweier benachbarter Domänen identischer Phasen, ermittelt mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung, im Wesentlichen maximal 10 nm beträgt und/oder die oxidische und/oder (halb-)metallische Phase im Wesentlichen Phasendomänen mit einem durchschnittlichen Durchmesser (dem arithmetischen Mittel der Durchmesser) von maximal 20 µm bildet, ermittelt mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung.

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung des erfindungsgemäßen elektroaktiven Materials als Elektroden in elektrochemischen Zellen und Elektroden für elektrochemische Zellen, die das erfindungsgemäße elektroaktive Material enthalten. Darüber hinaus sind elektrochemische Zellen, die eine das erfindungsgemäße elektroaktive Material enthaltende Elektrode aufweisen, deren Verwendung in einer Lithium-Ionen-Batterie und in einer Vorrichtung sowie Vorrichtungen und Lithium-Ionen-Batterien, die eine erfindungsgemäße elektrochemische Zelle enthalten, Gegenstand dieser Erfindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit einer Reihe von Vorteilen verbunden. Hervorzuheben sind insbesondere die leicht zugänglichen Ausgangsstoffe, die Vielfalt an einsetzbaren Edukten und die Flexibilität hinsichtlich der herstellbaren Kompositmaterialien. So kann man beispielsweise die Eigenschaften der organischen Polymerphase modifizieren, indem man unterschiedliche Verbindungen I copolymerisiert, die sich in der Art der Aryloxygruppe unterscheiden. In ähnlicher Weise lassen sich die Eigenschaften der (halb-)metallhaltigen Phase durch gleichzeitige Verwendung von Verbindungen I, die unterschiedliche (Halb-)Metalle

bzw. Nichtmetalle enthalten, in Kombination mit mindestens einer Verbindung III, die eine oder mehrere (Halb-)Metalle enthält, steuern.

Für eine Definition des Begriffs „Phase“ wird auf das Buch A. D. McNaught und A. Wilkinson: IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition, Blackwell Scientific Publications, Oxford, Version 2.3.1 (2012) 1062 verwiesen. Verwendet werden weiterhin die Begriffe „Phasendomäne“ und „co-kontinuierliche“, „diskontinuierliche“ und „kontinuierliche Phasendomäne“. Deren genaue Beschreibung ist in W. J. Work et al., Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites and Multiphase Polymeric Materials (IUPAC Recommendations 2004), Pure Appl. Chem., 76 (2004) 1985-2007 zu finden. So versteht man unter einer co-kontinuierlichen Anordnung einer Zweikomponenten-Mischung eine phasenseparierte Anordnung der beiden Phasen bzw. Komponenten, wobei innerhalb einer Domäne der jeweiligen Phase jeder Bereich der Phasengrenzfläche der Domäne durch einen kontinuierlichen Pfad miteinander verbunden werden kann, ohne dass der Pfad eine Phasengrenzfläche durchschneidet/durchkreuzt.

Die verkürzte Schreibweise „(Halb-)Metall“ im Sinne dieser Erfindung steht für „Metall und/oder Halbmethall“; analog steht „(halb-)metallisch“ für „metallisch und/oder halbmethallisch“. „Oxidisch“ steht für eine chemische Einheit, die (Halb-)Metall und Sauerstoff enthält. Dabei sind unterschiedliche Bindungsformen, z. B. Oxide, Hydroxide oder Mischformen, möglich, auch die Stöchiometrie kann in weiten Grenzen variieren. So sind Formen mit geringem Sauerstoffanteil, beispielsweise unter 10, unter 7 oder unter 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Kompositmaterials, möglich wie auch Formen, die ungefähr der stöchiometrischen Zusammensetzung von definierten Verbindungen wie SnO oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen, und Formen mit hohem Sauerstoffanteil, z. B. über 15, über 20 oder über 25 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Kompositmaterials.

Die Begriffe „Alkyl“, „Alkenyl“, „Cycloalkyl“, „Alkoxy“, „Cycloalkoxy“ und „Aryl“ stellen Sammelbegriffe für einwertige organische Reste mit der für sie üblichen Bedeutung dar. Die mögliche Anzahl der Kohlenstoffatome eines Restes wird dabei typischerweise durch das Präfix $\text{C}_f\text{-C}_g$ angegeben, wobei f für die minimale und g für die maximale Anzahl an Kohlenstoffatomen steht.

Alkyl steht für einen gesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest, der typischerweise 1 bis 20, häufig 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylbut-2-yl, 2-Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methylpentyl, 2-Methylpent-3-yl, 2-Methylpent-2-yl, 2-Methylpent-4-yl, 3-Methylpent-2-yl, 3-Methylpent-3-yl, 3-Methylpentyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbut-3-yl, 2,3-Dimethylbut-2-yl, 2,3-Dimethylbutyl, n-Heptyl, 2-Methylhexyl, 2-Methylhex-2-yl, 2-Methylhex-3-yl, 2-Methylhex-5-yl, 3-Methylhex-2-yl, 3-Methylhexyl, 3-Methylhex-3-yl, 3-Methylhex-4-yl, 2-Methylhex-4-yl, 2,2-Dimethylpentyl, 2,2-Dimethylpent-3-yl, 2,2-Dimethylpent-4-yl, 2,3-Dimethylpent-2-yl, 2,3-Dimethylpent-3-yl, 2,3-Dimethylpent-4-yl, 2,3-

Dimethylpent-5-yl, 2,4-Dimethylpentyl, 2,4-Dimethylpent-2-yl, 2,4-Dimethylpent-3-yl, 2,4-Dimethylpent-4-yl, 2,4-Dimethylpent-5-yl, 3,3-Dimethylpentyl, 3,3-Dimethylpent-2-yl, 3-Ethylpentyl, 3-Ethylpent-2-yl, 3-Ethylpent-3-yl, 2,2,3-Trimethylbutyl, 2,2,3-Trimethylbut-3-yl, 2,2,3-Trimethylbut-4-yl, n-Octyl, 2-Methylheptyl, 2-Methylhept-2-yl, 2-Methylhept-3-yl, 2-Methylhept-4-yl, 2-Methylhept-5-yl, 2-Methylhept-6-yl, 2-Methylhept-7-yl, 3-Methylheptyl, 3-Methylhept-2-yl, 3-Methylhept-3-yl, 3-Methylhept-4-yl, 3-Methylhept-5-yl, 3-Methylhept-6-yl, 3-Methylhept-7-yl, 4-Methylheptyl, 4-Methylhept-2-yl, 4-Methylhept-3-yl, 4-Methylhept-4-yl, 2,2-Dimethylhexyl, 2,2-Dimethylhex-3-yl, 2,2-Dimethylhex-4-yl, 2,2-Dimethylhex-5-yl, 2,2-Dimethylhex-6-yl, 2,3-Dimethylhexyl, 2,3-Dimethylhex-3-yl, 2,3-Dimethylhex-4-yl, 2,3-Dimethylhex-5-yl, 2,3-Dimethylhex-6-yl, 2,4-Dimethylhexyl, 2,4-Dimethylhex-3-yl, 2,4-Dimethylhex-4-yl, 2,4-Dimethylhex-5-yl, 2,4-Dimethylhex-6-yl, 2,5-Dimethylhexyl, 2,5-Dimethylhex-3-yl, 2,5-Dimethylhex-4-yl, 2,5-Dimethylhex-5-yl, 2,5-Dimethylhex-6-yl, 3,3-Dimethylhexyl, 3,3-Dimethylhex-2-yl, 3,3-Dimethylhex-4-yl, 3,3-Dimethylhex-5-yl, 3,3-Dimethylhex-6-yl, 3,4-Dimethylhexyl, 3,4-Dimethylhex-2-yl, 3,4-Dimethylhex-4-yl, 3,4-Dimethylhex-3-yl, 3-Ethylhexyl, 3-Ethylhex-2-yl, 3-Ethylhex-3-yl, 3-Ethylhex-4-yl, 3-Ethylhex-5-yl, 3-Ethylhex-6-yl, 2,2,3-Trimethylpentyl, 2,2,3-Trimethylpent-3-yl, 2,2,3-Trimethylpent-4-yl, 2,2,3-Trimethylpent-5-yl, 2,2,4-Trimethylpentyl, 2,2,4-Trimethylpent-3-yl, 2,2,4-Trimethylpent-4-yl, 2,2,4-Trimethylpent-5-yl, 2,3,3-Trimethylpentyl, 2,3,3-Trimethylpent-2-yl, 2,3,3-Trimethylpent-4-yl, 2,3,3-Trimethylpent-5-yl, 2,3,4-Trimethylpentyl, 2,3,4-Trimethylpent-3-yl, 2,3,4-Trimethylpent-2-yl, 3-Ethyl-2-methylpentyl, 3-Ethyl-2-methylpent-2-yl, 3-Ethyl-2-methylpent-3-yl, 3-Ethyl-2-methylpent-4-yl, 3-Ethyl-2-methylpent-5-yl, 3-Ethyl-3-methylpentyl, 3-Ethyl-3-methylpent-2-yl, 2,2,3,3-Tetramethylbutyl, n-Nonyl, 2-Methylnonyl oder n-Decyl, 3-Propylheptyl steht.

Alkenyl steht für einen olefinisch ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest, der typischerweise 2 bis 20, häufig 2 bis 10 und insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 3-Heptenyl, 1-Octyl, 2-Octyl, 3-Octyl, 4-Octyl, 1-Nonenyl, 2-Nonenyl, 3-Nonenyl, 4-Nonenyl, 1-Decenyl, 2-Decenyl, 3-Decenyl, 4-Decenyl oder 5-Decenyl steht.

Alkoxy steht für einen über ein Sauerstoffatom gebundenen Alkylrest, wie zuvor definiert, der typischerweise 1 bis 20, häufig 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sec-Butoxy, Isobutoxy, tert-Butoxy, n-Pentyloxy, 2-Methylbutyloxy, 3-Methylbutyloxy, n-Hexyloxy, n-Heptyloxy, n-Octyloxy, 1-Methylheptyloxy, 2-Methylheptyloxy, 2-Ethylhexyloxy, n-Nonyloxy, 1-Methylnonyloxy, n-Decyloxy oder 3-Propylheptyloxy steht.

Cycloalkyl steht für einen mono-, bi- oder tricyclischen, gesättigten cycloaliphatischen Rest, der typischerweise 3 bis 20, häufig 3 bis 10 und insbesondere 5 oder 6 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-7-yl, Bicyclo[2.2.2]octan-1-yl, Bicyclo[2.2.2]octan-2-yl, 1-Adamantyl oder 2-Adamantyl steht.

Cycloalkyloxy steht für einen über ein Sauerstoffatom gebundenen mono-, bi- oder tricyclischen, gesättigten cycloaliphatischen Rest, der typischerweise 3 bis 20, häufig 3 bis 10 und insbesondere 5 oder 6 Kohlenstoffatome aufweist und der beispielsweise für Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cycloheptyloxy, Cyclooctyloxy, Bicyclo[2.2.1]hept-1-yloxy, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yloxy, Bicyclo[2.2.1]hept-7-yloxy, Bicyclo[2.2.2]octan-1-yloxy, Bicyclo[2.2.2]octan-2-yloxy, 1-Adamantyloxy oder 2-Adamantyloxy steht.

Aryl steht für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest. Der aromatische Kohlenwasserstoffrest kann Substituenten tragen. Bevorzugt ist er unsubstituiert. Aryl steht beispielsweise für Phenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl.

Aryloxygruppen enthalten ein negativ geladenes Sauerstoffatom, das durch Deprotonierung der Hydroxylgruppen von aromatischen Monohydroxyaromaten (z.B. die unten genannten) erhalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Copolymerisation von Verbindung I mit Verbindung II in Gegenwart von Verbindung III. Verbindung I ist erfindungsgemäß mindestens ein Aryloxy(halb-)metallat und/oder Aryloxyester eines Oxosäuren bildenden Nichtmetalls, wobei das Nichtmetall von Kohlenstoff und Stickstoff verschieden ist. Unter „Aryloxy(halb-)metallaten“ bzw. „Aryloxyestern“ versteht man Verbindungen, die formal ein oder mehrere - insbesondere 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 - Aryloxygruppen und ein Metall, Halbmetall bzw. Nichtmetall, das Oxosäuren bildet, aufweisen. Erfindungsgemäß ist das Nichtmetall von Kohlenstoff und Stickstoff verschieden. Jede Aryloxygruppe ist über das deprotonierte Sauerstoffatom an ein Metall, Halbmetall oder Nichtmetall, das Oxosäuren bildet und von Kohlenstoff und Stickstoff verschieden ist, gebunden. Diese Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetallatome, welche Oxosäuren bilden und von C und N verschieden sind, werden im Folgenden auch als Zentralatome bezeichnet. Neben dem bzw. den Aryloxyresten können an das Zentralatom bzw. die Zentralatome weitere Gruppen gebunden sein, beispielsweise 1, 2 oder 3 organische Reste, die z.B. unter Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl ausgewählt sind oder 1 oder 2 Sauerstoffatome.

Die Verbindung I kann ein einziges oder mehrere Zentralatome und im Falle mehrerer Zentralatome lineare, verzweigte, monocyclische oder polycyclische Strukturen haben. Geeignete Monohydroxyaromaten sind vor allem Phenol, α -Naphthol und β -Naphthol, die unsubstituiert sind, d.h. außer der Hydroxylgruppe keine sonstigen von Wasserstoff verschiedene an den Benzol- bzw. Naphthalinring gebundene Atome haben, oder einen einzigen oder mehrere - z.B. 1, 2, 3

oder 4 - Substituenten, die von Wasserstoff verschieden sind, aufweisen. Diese Substituenten sind insbesondere Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy- und NRaRb-Gruppen, worin Ra und Rb unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Cycloalkylrest stehen. Die Gesamtzahl der gebundenen Gruppen wird dabei typischerweise durch die Wertigkeit des Zentralatoms, d.h. des Metalls, Halbmetalls oder Nichtmetalls, an welches diese Gruppen gebunden sind, bestimmt.

Typischerweise sind die Zentralatome der Verbindung I von Kohlenstoff und Stickstoff verschiedene Elemente folgender Gruppen des Periodensystems (es wird für die gesamte Erfindung die im Jahre 2011 gültige IUPAC Konvention verwendet):

Gruppe 1 (darunter vor allem Li, Na oder K), Gruppe 2 (darunter vor allem Mg, Ca, Sr oder Ba), Gruppe 4 (darunter vor allem Ti oder Zr), Gruppe 5 (darunter vor allem V), Gruppe 6 (darunter vor allem Cr, Mo oder W), Gruppe 7 (darunter vor allem Mn), Gruppe 13 (darunter vor allem B, Al, Ga oder In), Gruppe 14 (darunter vor allem Si, Ge, Sn oder Pb), Gruppe 15 (darunter vor allem P, As oder Sb) und Gruppe 16 (darunter vor allem S, Se oder Te). Bevorzugt ist als Zentralatom der Verbindung I ein von Kohlenstoff und Stickstoff verschiedenes Element der Gruppen 4, 13, 14 oder 15 des Periodensystems und hierunter insbesondere aus der 2., 3. und 4. Periode. Besonders bevorzugt sind die Zentralatome ausgewählt aus B, Al, Si, Sn, Ti und P.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden als Verbindung I ein oder mehrere Aryloxyhalbmetallate eingesetzt, d.h. Verbindungen von Halbmetallen wie B oder Si. In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung enthält die Verbindung I Aryloxyhalbmetallate, worin das Halbmetall zu mindestens 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Halbmetallatomen, Silizium ist.

Erfindungsgemäß geeignete Verbindungen I können vor allem durch die folgende allgemeine Formel I beschrieben werden:



worin

- M für ein Metall, Halbmetall oder für ein Oxosäuren bildendes, von Kohlenstoff und Stickstoff verschiedenes Nichtmetall steht;
- m für eine ganze Zahl steht und 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,
- n für eine ganze Zahl steht und 0, 1 oder 2 bedeutet,
- p für eine ganze Zahl steht und 0, 1, 2 oder 3 bedeutet,
- q für eine ganze Zahl von 1 bis 20, insbesondere für eine ganze Zahl von 3 bis 6 steht,
- $m + 2n + p$ für eine ganze Zahl steht, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet und der Wertigkeit von M entspricht,
- Ary für Phenyl oder Naphthyl steht, wobei der Phenylring bzw. der Naphtylring unsubstituiert ist oder einen oder mehrere, z.B. 1, 2 oder 3, Substituenten aufweist, die unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy,

- Cycloalkoxy und NR_aR_b ausgewählt sind, worin R_a und R_b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl stehen;
- R für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, wobei Aryl unsubstituiert ist oder einen oder mehrere, z.B. 1, 2 oder 3, Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR_aR_b ausgewählt sind, worin R_a und R_b die zuvor genannten Bedeutungen haben.

Wenn m in Formel I für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht, können die Reste Ary gleich oder verschieden sein, wobei sich verschiedene Ary in der Art des aromatischen Rings und/oder in der Art des Substitutionsmusters unterscheiden können. Wenn p in Formel I für 2 oder 3 steht, können die Reste R gleich oder verschieden sein.

Formel I ist als sogenannte Bruttoformel zu verstehen; sie gibt die Art und Zahl der für die Verbindung I charakteristischen Struktureinheiten an, nämlich das Zentralatom M sowie die an das Zentralatom gebundenen Gruppen, d.h. die Aryloxygruppe AryO , Sauerstoffatome O und die Kohlenstoff gebundenen Reste R, und die Zahl dieser Einheiten. Die Einheiten $[(\text{AryO})_m\text{MO}_n\text{R}_p]$ können für q größer als 1 mono-, polycyclische oder lineare Strukturen bilden. In Formel I steht M für ein Metall oder Halbmetall oder für ein von Kohlenstoff oder Stickstoff verschiedenes Nichtmetall, welches Oxosäuren bildet, wobei die Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle in der Regel unter den von Stickstoff und Kohlenstoff verschiedenen Elementen der folgenden Gruppen des Periodensystems ausgewählt sind:

Gruppe 1 (darunter vor allem Li, Na oder K), Gruppe 2 (darunter vor allem Mg, Ca, Sr oder Ba), Gruppe 4 (darunter vor allem Ti oder Zr), Gruppe 5 (darunter vor allem V), Gruppe 6 (darunter vor allem Cr, Mo oder W), Gruppe 7 (darunter vor allem Mn), Gruppe 13 (darunter vor allem B, Al, Ga oder In), Gruppe 14 (darunter vor allem Si, Ge, Sn oder Pb), Gruppe 15 (darunter vor allem P, As oder Sb) und Gruppe 16 (darunter vor allem S, Se oder Te). Bevorzugt steht M für ein Element, das unter den von Kohlenstoff und Stickstoff verschiedenen Elementen der Gruppen 4, 13, 14 und 15 des Periodensystems ausgewählt ist, insbesondere für ein Element der 2., 3. und 4. Periode. Für M besonders bevorzugt sind B, Al, Si, Sn, Ti und P. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht M für B oder Si und speziell für Si.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht p in Formel I für 0, d.h. das Atom M trägt keine Reste R. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht p in Formel I für 1 oder 2, d.h. das Atom M trägt zumindest einen Rest R.

Erfindungsgemäß umfasst das Verfahren die Copolymerisation von Verbindung I mit Verbindung II in Gegenwart von Verbindung III, d.h. es können auch zwei oder mehrere Aryloxy(halb-)metallate und/oder Aryloxyester eines Oxosäuren bildenden Nichtmetalls, wobei das Nichtmetall von Kohlenstoff und Stickstoff verschieden ist, verwendet werden. Dabei ist ein bevorzugtes Verfahren, mindestens zwei Aryloxy(halb-)metallate und/oder Aryloxyester eines Oxosäuren bildenden Nichtmetalls, wobei das Nichtmetall von Kohlenstoff und Stickstoff verschieden ist, zu verwenden. So können beispielsweise zwei oder mehr Verbindungen, die der Formel I entspre-

chen und sich durch M, Ary und/oder R und/oder den Variablen m, n, p und/oder q unterscheiden, verwendet werden. So kann in mindestens einer der Verbindungen der Formel I die Variable $p = 0$ und in mindestens einer weiteren Verbindung der Formel I die Variable p größer oder gleich 1 sein. Bevorzugt enthält die eine Verbindung der Formel I für M B, Si, Sn, Ti oder P und insbesondere B, Si oder Sn, wobei m 1, 2, 3 oder 4 ist, n 0 oder 1, insbesondere 0, bedeutet, p für 0 und q für 0, 1, 3 oder 4 stehen. Die zweite Verbindung der Formel I weist für M Si oder Sn auf, wobei m gleich 2, n gleich 0, q gleich 0 und p gleich 1 oder 2 ist. Dabei kann Ary in diesen beiden Verbindungen der Formel I gleich oder verschieden sein, wobei Ary die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen aufweist und insbesondere für Phenyl steht, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C_1 - C_4 -Alkoxy, ausgewählt sind. R steht dann vorzugsweise für C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder Phenyl, insbesondere für C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl. In einer weiteren speziellen Ausführungsform der Erfindung enthält eine der beiden Verbindungen der Formel I für M Si, m steht für 2 oder 4, n für 0, p für 0 und q für 1, 3 oder 4. Die zweite der beiden Verbindungen mit der Formel I hat als M Si, m ist gleich 2, n gleich 0 und p gleich 1 oder 2. Dabei kann Ary in den beiden Verbindungen der Formel I gleich oder verschieden sein, wobei Ary die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen aufweist und insbesondere für Phenyl steht, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl und Alkoxy, insbesondere C_1 - C_4 -Alkoxy, ausgewählt sind. R steht dann vorzugsweise für C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder Phenyl, insbesondere für C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl.

Die Variablen m, n, p, Ary und R in Formel I haben für sich oder in Kombination und insbesondere in Kombination mit einer der bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen von M vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:

m ist eine ganze Zahl und steht für 2, 3 oder 4;

n ist eine ganze Zahl und steht für 0 oder 1;

p ist eine ganze Zahl und steht für 0, 1 oder 2;

Ary Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Cycloalkyl, insbesondere C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Alkoxy, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Cycloalkoxy, insbesondere C_3 - C_{10} -Cycloalkoxy, und NRaRb ausgewählt sind, worin Ra und Rb unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, oder Cycloalkyl, insbesondere C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, stehen;

R C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder Phenyl, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl.

Insbesondere haben die Variablen m, n, p, Ary und R in Formel I für sich oder in Kombination und insbesondere in Kombination mit einer der bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen von M vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:

m ist eine ganze Zahl und steht für 2, 3 oder 4;

- n ist eine ganze Zahl und steht für 0;
 p ist eine ganze Zahl und steht für 0, 1 oder 2;
 Ary Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, oder Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindung I sind Verbindungen der Formel I, worin q für die Zahl 1 steht. Derartige Verbindungen können als ortho-Ester der dem Zentralatom M zugrundeliegenden Oxo-Säure aufgefasst werden. In diesen Verbindungen haben die Variablen m, n, p, M, Ary und R die zuvor genannten Bedeutungen und insbesondere für sich oder in Kombination und speziell in Kombination eine der bevorzugten oder besonders bevorzugten Bedeutungen.

Bevorzugt kann die Verbindung I eine Verbindung der Formel I sein, worin M Al, B, Si, Sn, Ti oder P ist, m für 3 oder 4 steht, n 0 oder 1 ist, p für 0, 1 oder 2 steht und q gleich 1 ist. Darin hat Ary die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindung I sind solche Verbindungen der Formel I, worin M B, Si oder Ti ist, m für 3 oder 4 steht, n gleich 0 ist, p für 0, 1 oder 2 steht und q gleich 1 ist. Darin hat Ary die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind.

Eine spezielle Ausführungsform der Verbindung I ist eine Verbindung der Formel I, worin M Si ist, m für 4, n für 0 und p für 0, 1 oder 2 steht. Darin hat Ary die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind.

Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen der Formel I mit q = 1 sind Tetraphenoxysilan, Tetra(4-methylphenoxy)silan, Triphenylborat, Triphenylphosphat, Tetraphenyltitanat, Tetrakresyltitanat, Tetraphenylstannat und Triphenylaluminat.

Weitere Ausführungsformen der Verbindung I sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin die Reste Ary voneinander verschieden sind. Dadurch wird im Allgemeinen der Schmelzpunkt der Verbindung I erniedrigt, was Vorteile bei der Polymerisation bieten kann. Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen der Formel I mit unterschiedlichen Ary sind Triphenoxy-(4-methylphenoxy)silan, Diphenoxy-bis(4-methylphenoxy)silan, Triphenoxy-(4-methylphenoxy)silan, Diphenoxy-di(4-methylphenoxy)silan, Diphenyl-(4-methylphenyl)borat,

Triphenyl-(4-methylphenyl)titanat und Diphenyl-bis-(4-methylphenyl)titanat und Gemische davon.

Eine weitere spezielle Ausführungsform der Verbindung I sind solche Verbindungen der Formel I, worin M für Si steht, m für 1, 2 oder 3 steht, n für 0 steht und p für 4 – m steht. Darin hat Ary die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugt genannten Bedeutungen und steht insbesondere für Phenyl, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, und Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, ausgewählt sind. In diesen Verbindungen hat R die für Formel I beschriebenen Bedeutungen; insbesondere steht R für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl, Vinyl oder Allyl. Beispiele für bevorzugte Verbindungen I dieser Ausführungsform sind Diphenoxysilan, Diphenoxymethylsilan, Triphenoxysilan, Methyl(triphenoxy)silan, Dimethyl(diphenoxy)silan, Trimethyl(phenoxy)silan, Phenyl(triphenoxy)silan und Diphenyl(diphenoxy)silan.

Als Verbindung I sind auch "Kondensationsprodukte" von Verbindungen der Formel I mit q = 1 geeignet. Diese Verbindungen weisen in der Regel die Formel I auf, worin q für eine ganze Zahl größer als 1, z.B. eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 20, und insbesondere für 3, 4, 5 oder 6 steht. Derartige Verbindungen leiten sich formal durch Kondensation von Verbindungen der Formel I mit q = 1 ab, wobei formal jeweils 2 Einheiten AryO unter Bildung eines Moleküls Ary-O-Ary und einer Einheit M(OAry)_{m-2}(O)_n+1R_p entfernt wurden. Sie sind dementsprechend im Wesentlichen aus den Strukturelementen der folgenden Formel Ia aufgebaut:



worin

-A- für eine Gruppe M(AryO)_{m-2}(O)_n(R)_p steht, wobei M, Ary und R die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen,

m eine ganze Zahl ist und für 3 oder 4 steht,

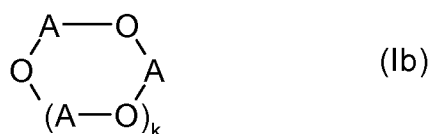
n eine ganze Zahl ist und für 0 oder 1 und insbesondere 0 steht,

p eine ganze Zahl ist und 0, 1 oder 2 bedeutet,

m + 2n + p eine ganze Zahl ist, für 3, 4, 5 oder 6 steht und der Wertigkeit von M entspricht.

Vorzugsweise steht M in der Formel I für Si, Sn, B und P.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Kondensationsprodukt cyclisch und q steht für 3, 4 oder 5. Derartige Verbindungen können insbesondere durch folgende Struktur beschrieben werden:



k steht für 1, 2 oder 3 und -A- für eine Gruppe $M(\text{AryO})_{m-2}(\text{O})_n(\text{R})_p$. M, Ary und R haben die zuvor für Formel I genannten Bedeutungen und m, n und p genügen den zuvor im Zusammenhang mit Formel I genannten Bedingungen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Kondensationsprodukt linear und an den Enden mit einer AryO Einheit abgesättigt. Mit anderen Worten, derartige Verbindungen können durch die folgende Struktur Ic beschrieben werden:



q steht für eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 20 und -A- für eine Gruppe $M(\text{AryO})_{m-2}(\text{O})_n(\text{R})_p$, worin M, Ary und R die zuvor für Formel I genannten Bedeutungen und m, n und p die zuvor im Zusammenhang mit Formel I genannten Bedeutungen aufweisen. Besonders bevorzugt ist diese Ausführungsform, wenn Verbindungen bezüglich der Anzahl der Wiederholungseinheiten eine Verteilung aufweisen, also mit unterschiedlichem q vorliegen. Beispielsweise können Gemische vorliegen, bei denen mindestens 99 Gew.-%, mindestens 90 Gew.-%, mindestens 80 Gew.-% oder mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Verbindung I, als Oligomergemisch mit $q = 2$ bis 6 oder $q = 4$ bis 9 oder $q = 6$ bis 15 oder $q = 12$ bis 20 vorliegen.

Beispiele für derartige Kondensationsprodukte sind Triphenylmetaborat, Hexaphenoxycyclotrisiloxan, Octaphenoxycyclotetrasiloxan, Triphenoxycyclotrisiloxan oder Tetraphenoxycyclotetrasiloxan.

Die Verbindung I ist bekannt oder kann in Analogie zu bekannten Methoden zur Herstellung von Phenolaten hergestellt werden, siehe z.B. DE 1816241, Z. Anorg. Allg. Chem. 551(1987) 61-66, Z. Chem. 5 (1965) 122-130 und Houben-Weyl, Band VI-2 35-41.

Erfindungsgemäß umfasst das Verfahren die Copolymerisation mindestens einer Verbindung I mit mindestens einer Verbindung II.

Verbindung II ist mindestens ein Keton, wie Aceton, ein Aldehyd, wie Furfural, oder ein Aldehydäquivalent, wie Trioxan. Diese Verbindungen sind im Allgemeinen befähigt, mit Phenolen unter Kondensation polymere Strukturen aufzubauen. In einer bevorzugten Ausführung ist die Verbindung II Formaldehyd oder ein Formaldehyd-Äquivalent oder eine Mischung davon. Selbstverständlich können auch Verbindungen unterschiedlicher Formaldehyd-Äquivalente copolymerisiert werden. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation unter Verwendung der Verbindung II (im Folgenden auch Formaldehydquelle genannt), die aus mindestens einem gasförmigem Formaldehyd, Trioxan und/oder Paraformaldehyd ausgewählt ist. Insbesondere handelt es sich um Trioxan.

Bevorzugt werden die Verbindung I und das Formaldehyd bzw. Formaldehyd-Äquivalent (Verbindung II) in einer Menge eingesetzt, dass das Molverhältnis von Formaldehyd in Verbindung II, d.h. die eingesetzte Menge an monomerem Formaldehyd oder die im Formaldehydäquivalent enthaltene Menge an Formaldehyd, wenn ein Formaldehydäquivalent eingesetzt wird, zu den in der Verbindung I vorhandenen Aryloxygruppen AryO mindestens 0,7:1, besser 0,9:1, vorzugsweise mindestens 1:1, insbesondere mindestens 1,01:1, besonders bevorzugt mindestens 1,05:1 und speziell mindestens 1,1:1 beträgt. Größere Überschüsse an Formaldehyd sind in der Regel unkritisch aber nicht notwendig, so dass man typischerweise Formaldehyd bzw. das Formaldehyd-Äquivalent in einer Menge einsetzt, dass das Molverhältnis von Formaldehyd bzw. das Molverhältnis von dem im Formaldehyd-Äquivalent enthaltenen Formaldehyd zu den in der Verbindung I vorhandenen Aryloxygruppen AryO einen Wert von 10:1, vorzugsweise 5:1 und insbesondere 2:1 nicht überschreitet. Vorzugsweise setzt man Formaldehyd bzw. das Formaldehyd-Äquivalent in einer Menge ein, dass das Molverhältnis von Formaldehyd bzw. das Molverhältnis von dem im Formaldehyd-Äquivalent enthaltenen Formaldehyd zu den in der Verbindung I vorhandenen Aryloxygruppen AryO im Bereich von 1:1 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 1,01:1 bis 5:1 und speziell im Bereich von 1,05:1 bis 5:1 oder 1,1:1 bis 2:1 liegt.

Unter einem Formaldehyd-Äquivalent versteht man eine Verbindung, die unter Polymerisationsbedingungen Formaldehyd freisetzt. Bevorzugt handelt es sich bei dem Formaldehyd-Äquivalent um ein Oligomer oder Polymer des Formaldehyds, also um eine Substanz mit der Summenformel $(CH_2O)_x$, wobei x den Polymerisationsgrad angibt. Hierzu zählen vor allem Trioxan (3 Formaldehydeinheiten) und Paraformaldehyd, das typischerweise 8 bis 100 Formaldehydeinheiten enthält.

Die Verbindung III ist mindestens eine (Halb-)Metallverbindung, die kein Aryloxy(halb-)metallat ist. Die mindestens eine (Halb-)Metallverbindung kann sowohl rein anorganischer Natur sein, z. B. ein Halogenid, Sulfat, Nitrat oder Phosphat eines (Halb-)Metalls, als auch kovalenter Natur, z. B. ein Alkanoat oder Alkoholat eines (Halb-)Metalls.

Das (Halb-)Metall enthalten in Verbindung III ist insbesondere ein Element der Gruppe 1 (bevorzugt vor allem Na, K), Gruppe 2 (bevorzugt vor allem Ca, Mg), Gruppe 3 (bevorzugt vor allem Sc), Gruppe 4 (bevorzugt vor allem Ti, Zr), Gruppe 5 (bevorzugt vor allem V), Gruppe 6 (bevorzugt vor allem Cr, Mo, W), Gruppe 7 (bevorzugt vor allem Mn), Gruppe 8 (bevorzugt vor allem Fe, Ru, Os), Gruppe 9 (bevorzugt vor allem Co, Rh, Ir), Gruppe 10 (bevorzugt vor allem Ni, Pd, Pt), Gruppe 11 (bevorzugt vor allem Cu, Ag, Au), Gruppe 12 (bevorzugt vor allem Zn, Cd), Gruppe 13 (bevorzugt vor allem B, Al, Ga, In), Gruppe 14 (bevorzugt vor allem Si, Sn) und Gruppe 15 (bevorzugt vor allem As, Sb, Bi) des Periodensystems. Bevorzugt werden die (Halb-)Metalle Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Si und/oder Sn und besonders bevorzugt die (Halb-)Metalle Ti, Fe, Co, Cu, Si und/oder Sn.

Die anorganischen (Halb-)Metallverbindungen umfassen (Halb-)Metallhalogenide, wobei die Halogenide ausgewählt werden können unter Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Astat und Mischungen und Hydraten derselben. Die bevorzugt verwendeten (Halb-)Metallhalogenide sind

TiCl₄, CrCl₃, MnCl₂, FeCl₂, FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, ZnCl₂, CuCl₂, SnCl₂ und/oder SnCl₄, insbesondere TiCl₄, FeCl₃, CoCl₂, CuCl₂, SnCl₂ und/oder SnCl₄. Weitere Ausführungsformen sind (Halb-) Metall-Sulfate, -Nitrate, -Phosphate oder -Carbonate. Dabei stehen „Sulfate“ hier allgemein für Oxoanionen des Schwefels (z.B. SO₄²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻), „Nitrate“ für Oxoanionen des Stickstoffs (z.B. NO₃, NO₂⁻), „Phosphate“ für Oxoanionen des Phosphors und „Carbonate“ für Oxoanionen des Kohlenstoffs. Bevorzugt sind (Halb-)Metall-Sulfate oder -Nitrate, insbesondere Cr₂(SO₄)₃, MnSO₄, FeSO₄, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, NiSO₄, Cu(NO₃)₂, ZnSO₄, und/oder Sn(NO₃)₂.

Enthält die Verbindung III eine (halb-)metallorganische Verbindung, so handelt es sich bei den in der (halb-)metallorganischen Verbindung enthaltenen Anionen beispielsweise um Carboxylate (bevorzugt vor allem Acetat, Butanoat, Propanoat, Palmitat, Citrate, Oxalat, Acrylat), Alkoxyate (wie oben bereits beschrieben, bevorzugt vor allem Methoxylat, Ethoxylat, n-Propoxylat, Isopropoxylat, n-Butoxylat, sec-Butoxylat, Isobutoxylat und tert-Butoxylat) und Thiolate (insbesondere Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, Butanthiolat. Insbesondere Carboxylate und Alkoxyate werden eingesetzt, bevorzugt Acetat, Methoxylat oder Ethoxylat. Die bevorzugt verwendeten (halb-)metallorganischen Verbindungen sind Fe(CH₃COO)₂, Zn(CH₃COO)₂, Cu(CH₃COO)₂, Si(OCH₃)₄, insbesondere Fe(CH₃COO)₂ oder Si(OCH₃)₄.

Die bevorzugt verwendeten Verbindungen für die Verbindung III sind Fe(CH₃COO)₂, CoCl₂, CuCl₂, SnCl₂, FeCl₃, Si(OCH₃)₄, TiCl₄ und/oder SnCl₄.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Verbindung III in einer Menge eingesetzt, dass das Gewicht des (Halb-)Metalls der Verbindung III mindestens 5 Gew.-%, meistens mehr als 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 15 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der Verbindung I.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Polymerisation der Verbindung I mit der Formaldehydquelle, Verbindung II, in Gegenwart katalytischer Mengen einer Säure erfolgen. Typischerweise setzt man die Säure in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, beispielsweise bis maximal 4 oder 3 oder 2 oder 1 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Verbindung I ein. Bevorzugte Säuren sind Brönstedt-Säuren, beispielsweise organische Carbonsäuren wie Trifluoressigsäure, Oxalsäure und Milchsäure sowie organische Sulfonsäuren. Letztere sind insbesondere C₁-C₂₀-Alkansulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Octansulfonsäure, Decansulfonsäure und Dodecansulfonsäure, und Halogenalkansulfonsäuren wie Trifluormethansulfonsäure. Außerdem ist die Verwendung von Benzolsulfonsäure oder C₁-C₂₀-Alkylbenzolsulfonsäuren wie Toluolsulfonsäure, Nonylbenzolsulfonsäure und Dodecylbenzolsulfonsäure möglich. Ebenfalls geeignet sind anorganische Brönstedt-Säuren wie HCl, H₂SO₄ oder HClO₄. Als Lewis-Säure können bevorzugt vor allem BF₃, BCl₃, SnCl₄, TiCl₄ und AlCl₃ eingesetzt werden. Auch der Einsatz von komplex gebundenen oder in ioni-schen Flüssigkeiten gelösten Lewis-Säuren ist möglich.

Die Polymerisation kann auch mit Basen katalysiert werden. Es können beispielsweise Alkoholate, Hydroxide, Phosphate, Carbonate und/oder Hydrogencarbonate von Alkalimetallen und/oder Erdalkalimetallen sowie Ammoniak und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine verwendet werden als auch Mischungen derselben. Beispiele für Basen sind Na-Methylat, Na-Ethylat, K-tert-Butylat oder Mg-Ethylat, NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, Morpholin, Dimethylanilin und Piperidin. Typischerweise setzt man die Base in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, beispielsweise bis maximal 4 oder 3 oder 2 oder 1 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Verbindung I ein.

Katalysatoren wird man aus ökonomischen Gründen nur in der zur Katalyse notwendigen Menge einsetzen, typischerweise maximal 10 Gew.-%, beispielsweise maximal 4 oder 3 oder 2 oder 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindung I. (Halb-)metallhaltige Säuren und Basen können auch als Verbindung III eingesetzt werden. In diesem Fall werden sie in den für Verbindung III genannten Mengen eingesetzt.

Die Polymerisation kann auch thermisch initiiert werden, d.h. die Polymerisation erfolgt in dem Fall bevorzugt ohne die Zugabe einer katalytischen Menge an Säure oder Base durch Erhitzen eines Gemischs der Verbindung I und der Verbindung II in Gegenwart von Verbindung III. Die für die Polymerisation erforderlichen Temperaturen liegen typischerweise im Bereich von 50 bis 250 °C, insbesondere im Bereich von 80 bis 200 °C. Bei einer säure- oder basenkatalysierten Polymerisation liegen die Polymerisationstemperaturen typischerweise im Bereich von 50 bis 200 °C und insbesondere im Bereich von 80 bis 150 °C. Bei der thermisch initiierten Polymerisation liegen die Polymerisationstemperaturen typischerweise im Bereich von 120 bis 250 °C und insbesondere im Bereich von 150 bis 200 °C.

Die erfindungsgemäße Polymerisation kann prinzipiell unter einem im Vergleich zum Normaldruck verminderten Druck, beispielsweise im Vakuum, unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, beispielsweise in einem Druckautoklaven, durchgeführt werden. In der Regel führt man die Polymerisation bei einem Druck im Bereich von 0,01 bis 100 bar, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 10 bar, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 5 bar oder besonders bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 2 bar durch.

Die Polymerisation kann grundsätzlich im Batch- und/oder Zugabeverfahren durchgeführt werden. Bei der Durchführung des Batchverfahrens werden die Verbindungen I, II und III in der gewünschten Menge im Reaktionsgefäß vorgelegt und auf die zur Polymerisation erforderlichen Bedingungen gebracht. Beim Zugabeverfahren wird mindestens eine der Verbindungen I und II zumindest teilweise im Verlauf der Polymerisation zugeführt, bis das gewünschte Mengenverhältnis von Verbindung I zu Verbindung II erreicht ist. Dabei kann die Verbindung III vorgelegt und/oder im Verlauf der Polymerisation zugegeben werden. Gegebenenfalls schließt sich an die Zugabe eine Nachreaktionsphase an.

Bevorzugt ist die Durchführung des Batchverfahrens. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Polymerisation einstufig (in einer Stufe) durchzuführen, d.h. man führt die Polymerisation als Batch mit der Gesamtmenge der Verbindungen I, II und III durch oder man arbeitet nach einem Zugabeverfahren, bei dem die Zugabe der Verbindungen I und II so erfolgt, dass die Polymerisationsbedingungen nicht unterbrochen werden, bis die Gesamtmenge der Verbindungen I und II in das Reaktionsgefäß gegeben worden sind. Verbindung III kann dabei vorgelegt und/oder im Laufe der Polymerisation zugeführt werden.

Die Polymerisation der Verbindungen I und II in Gegenwart der Verbindung III kann im Prinzip in beliebiger Weise durchgeführt werden, solange gewährleistet ist, dass die Komponenten miteinander reagieren können. Die Umsetzung kann demnach in Substanz, beispielsweise in einer Schmelze, oder in Gegenwart eines Reaktionsmediums, insbesondere eines Lösungsmittels, durchgeführt werden.

Als Lösungsmittel kommen prinzipiell alle Lösungsmittel in Betracht, in denen die Verbindung III zumindest teilweise in gelöster Form vorliegt. Hierunter versteht man, dass die Löslichkeit der Verbindung III in dem Lösungsmittel unter Polymerisationsbedingungen mindestens 50 g/l, insbesondere mindestens 100 g/l beträgt. In der Regel ist das Lösungsmittel so gewählt, dass die Löslichkeit der Verbindung III bei Normaldruck und 20 °C 50 g/l, insbesondere mindestens 100 g/l beträgt. Insbesondere ist das Lösungsmittel so gewählt, dass die Verbindung III weitgehend oder vollständig löslich ist, d.h. das Mengenverhältnis von Lösungsmittel zu der Verbindung III ist so gewählt, dass unter Polymerisationsbedingungen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindung III, oder die komplett eingesetzte Menge der Verbindung III gelöst vorliegen.

In einer bevorzugten Variante wird die Polymerisation in einem Lösungsmittel durchgeführt, wobei mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt mindestens 75 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% der Gesamtmenge der Verbindungen I, II und III in gelöster Form vorliegen.

Bevorzugt als Lösungsmittel sind Alkohole, Ether und Ketone, insbesondere Alkohole, Ether und Ketone mit 1 bis 8 C-Atomen. Beispiele für geeignete Alkohole sind Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n-, sec-, iso- und tert-Butanol, ein Pentanol und ein Hexanol. Geeignet sind ferner sowohl cyclische (bevorzugt vor allem Dioxan, Tetrahydrofuran) als auch acyclische Ether wie Methylethylether, Dimethylether, Diethylether, Methyl-tert-butylether, Diisopropylether und Di-n-butylether. Beispiele für geeignete cyclische oder acyclische Ketone sind Aceton, Butanon oder Cyclohexanon. Besonders bevorzugt wird als Lösungsmittel THF und Ethanol.

Vorzugsweise wird die Polymerisation der Verbindungen I und II in Gegenwart von Verbindung III unter weitgehender Abwesenheit von Wasser durchgeführt, d.h. die Konzentration an Wasser zu Beginn der Polymerisation beträgt weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbin-

dungen I, II und III. Besonders bevorzugt findet die Polymerisation unter Ausschluss von Wasser, d.h. wasserfrei statt.

Zur Herstellung von partikelförmigen Kompositmaterialien hat es sich bewährt, die Umsetzung von Verbindung I mit Verbindung II in Gegenwart von Verbindung III in einem inerten Verdünnungsmittel durchzuführen. Bevorzugte inerte Verdünnungsmittel sind solche, die zu mindestens 80 Vol.-%, insbesondere zu mindestens 90 Vol.-% und speziell zu mindestens 99 Vol.-% oder 100 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Verdünnungsmittel, aus den vorgenannten Kohlenwasserstoffen bestehen, aromatische Kohlenwasserstoffe wie ein oder mehrfach durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzol oder Naphthalin, bevorzugt vor allem Toluol, Xylol, Cumol oder Mesitylen oder C₁-C₄-Alkyl-naphthaline, weiterhin aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Heptan, Cycloheptan, Octan und seine Isomere, Nonan und seine Isomere, Decan und seine Isomere und deren Gemische.

Der Polymerisation von Verbindung I mit Verbindung II in Gegenwart von Verbindung III können sich Reinigungsschritte und gegebenenfalls Trocknungsschritte anschließen. In einer Verfahrensvariante verändert man die Zusammensetzung der anorganischen Phase. Man kann beispielsweise den Gehalt an Anionen, die von der Verbindung III stammen, durch einen Wasch- und/oder Reinigungsschritt reduzieren. Dazu kann man vorteilhaft Basen einsetzen, z. B. Alkoholate, Hydroxide, Phosphate, Carbonate und/oder Hydrogencarbonate von Alkalimetallen und/oder Erdalkalimetallen, sowie Ammoniak und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine als auch Mischungen derselben. Beispiele für Basen sind Na-Methylat, Na-Ethylat, K-tert-Butylat oder Mg-Ethylat, NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Na₃PO₄, Na₂CO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃, NaHCO₃, KHCO₃, (CH₃)₃N, (C₂H₅)₃N, Morpholin, Dimethylanilin und Piperidin. Diese Basen können auch in einem Lösungsmittel wie Wasser, Alkoholen oder Ethern oder Mischungen davon angewandt werden, beispielsweise in Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Diethylether oder THF.

Außerdem kann das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Kompositmaterial erhitzt werden. Dies wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 2000°C, bevorzugt im Bereich von 300 bis 1600°C, besonders bevorzugt im Bereich von 400 bis 1100°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 900°C ausgeführt.

In einer Ausführungsform carbonisiert man bei Temperaturen im unteren Bereich, z. B. unter 600°C, unter 500°C oder beispielsweise von 380 bis 400°C. Mit diesem Vorgehen kann man weite Bereiche der co-kontinuierlichen Strukturen erhalten. In einer weiteren Ausführungsform carbonisiert man bei Temperaturen im höheren Bereich, z. B. über 700°C, über 800°C oder beispielsweise von 950 bis 1050°C. Mit diesem Vorgehen kann man in weiten Bereichen isolierte Metalldomänen in einer Kohlenstoffmatrix herstellen, wobei man vorteilhaft reduzierend wirkende Gase einsetzen kann.

Die Dauer des Erhitzens ist variabel und hängt unter anderem von der Temperatur ab, auf die erhitzt wird. Die Zeitdauer liegt beispielsweise zwischen 0,5 und 50 h, bevorzugt zwischen 1 und 24 h, insbesondere zwischen 2 und 12 h.

Das Erhitzen kann ein- oder mehrstufig, beispielsweise ein- oder zweistufig, durchgeführt werden. In vielen Fällen heizt man mit einer Rate von 1° bis 10°C/min, bevorzugt 2° bis 6°C/min auf, also beispielsweise mit 2°, 3° oder 4°C/min, bis zur gewünschten Temperatur auf. Dabei kann gleich nach dem Erreichen dieser Temperatur mit dem Abkühlen begonnen werden oder diese Temperatur für 10 min bis 10 h gehalten werden. Diese Haltezeit kann z. B. 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h oder 5 h dauern. Vor dem Carbonisierungsprozess kann auch ein Tempersschritt eingefügt werden. Dies kann dergestalt erfolgen, dass man in einem Temperaturbereich von 100°C bis 400°C, bevorzugt 150°C bis 300°C, die Temperatur (zum Beispiel ca. 200°C oder ca. 250°C) konstant hält, bis der Tempersschritt abgeschlossen ist, also beispielsweise für 1 h oder 2 h. Weiterhin ist es möglich, in dem Temperaturbereich von 100°C bis 400°C, bevorzugt 150°C bis 300°C, die Aufheizraten zu senken, z. B. auf ½ oder 1/3 der zu Beginn des Erhitzens gewählten Heizrate.

Das Erhitzen kann unter weitgehendem oder vollständigem Ausschluss von Sauerstoff, bevorzugt in Gegenwart von Inertgasen und/oder reduzierend wirkenden Gasen (Reaktivgasen) durchgeführt werden. Hierbei wird das bei der Polymerisation gebildete organische polymere Material zur Kohlenstoffphase karbonisiert und elektroaktives Material gebildet. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Polymerisation einstufig, unter weitgehendem oder vollständigem, bevorzugt vollständigem, Ausschluss von Sauerstoff bei Normaldruck durchgeführt. Vollständiger Ausschluss von Sauerstoff bedeutet in diesem Zusammenhang, dass in dem Gasraum, in dem die Polymerisation stattfindet, nicht mehr als 0,5 Vol.-%, bevorzugt weniger als 0,05 Vol.-%, insbesondere weniger als 0,01 Vol.-% Sauerstoff, bezogen auf den erwähnten Gasraum, vorhanden sind. Bei einem mehrstufigen Erhitzungsprozess können die Schritte in Gegenwart unterschiedlicher Gase und/oder auch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Z. B. kann zunächst, beispielsweise in einem ersten Schritt, in Gegenwart eines Inertgases wie Argon oder Stickstoff erhitzt und danach, beispielsweise in einem zweiten Schritt, in Gegenwart eines reduzierend wirkenden Gases (Reaktivgas) wie Ar, N₂, H₂, NH₃, CO und C₂H₂ sowie deren Gemische, wie beispielsweise Synthesegas (CO/H₂) und Formiergas (N₂/H₂ und/oder Ar/H₂), erhitzt werden.

Der Polymerisation der Verbindung I mit der Verbindung II in Gegenwart von Verbindung III kann sich ferner eine oxidative Entfernung der organischen Polymerphase anschließen, so dass das bei der Polymerisation der organischen Bestandteile gebildete organische polymere Material oxidiert wird und man ein nanoporöses oxidisches Material erhält. Hierbei wird das Erhitzen unter Sauerstoff, in einer bevorzugten Form in Gegenwart von Inertgasen, durchgeführt. Bei einem mehrstufigen Erhitzungsprozess können z. B. die Schritte in Gegenwart unterschiedlicher Gase und/oder auch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Beispielsweise kann zunächst, beispielsweise in einem ersten Schritt, in Gegenwart eines Inertgases wie Argon oder Stickstoff und danach, beispielsweise in einem zweiten Schritt, in Gegenwart eines

oxidierend wirkenden Gases wie O₂, sowie dessen Gemische, wie beispielsweise Luft oder Synthetische Luft, erhitzt werden.

Das Erhitzen des durch die Polymerisation erhaltenen Kompositmaterials kann prinzipiell unter vermindertem Druck, beispielsweise im Vakuum, unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, beispielsweise in einem Druckautoklaven, ausgeführt werden. In der Regel wird das Erhitzen bei einem Druck im Bereich von 0,01 bis 100 bar, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 10 bar, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 5 bar oder 0,7 bis 2 bar durchgeführt. Das Erhitzen kann in einem geschlossenen System oder in einem offenen System erfolgen, in dem entstehende flüchtige Bestandteile in einem Gasstrom, der bevorzugt mindestens ein Inertgas und/oder reduzierend wirkendes Gas enthält, entfernt werden.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren geeignet, in kontinuierlicher und/oder diskontinuierlicher Fahrweise elektroaktives Material herzustellen. In diskontinuierlicher Fahrweise bedeutet dies Batchgrößen über 10 kg, bevorzugt größer als 100 kg, insbesondere bevorzugt größer als 1000 kg oder größer als 5000 kg. In kontinuierlicher Fahrweise bedeutet dies Produktionsmengen über 100 kg/Tag, bevorzugt über 1000 kg/Tag, besonders bevorzugt über 10 t/Tag oder über 100 t/Tag.

Offenbart wird hierin des Weiteren ein Kompositmaterial (K1), das beispielsweise durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden kann und das enthält

- a) mindestens eine (halb-)metallhaltige Phase und
- b) mindestens eine organische Polymerphase,

wobei der Gehalt jedes (Halb-)Metalls im Kompositmaterial (K1) mindestens 2 Gew.-% bezogen auf den Kohlenstoffgehalt des Kompositmaterials (K1) beträgt und mindestens eine organische Polymerphase mit mindestens einer (halb-)metallhaltigen Phase Phasendomänen bildet, wobei der durchschnittliche Abstand (das arithmetische Mittel der Abstände), ermittelt mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung, zweier benachbarter Domänen identischer Phasen im Wesentlichen maximal 200 nm ist. Bei einer bevorzugten Ausführungsform enthält die mindestens eine (halb-)metallhaltige Phase mindestens zwei unterschiedliche (Halb-)Metalle.

Mit identischen Phasen sind einerseits ausschließlich organische Polymerphasen, andererseits ausschließlich (halb-)metallhaltige Phasen gemeint. Unter benachbarten Phasendomänen identischer Phasen versteht man zwei Phasendomänen einer identischen Phase, die durch eine Phasendomäne der anderen Phase getrennt sind, so bevorzugt vor allem zwei Phasendomänen der (halb-)metallhaltigen Phase, die durch eine Phasendomäne der organischen Polymerphase getrennt sind, oder zwei Phasendomänen der Polymerphase, die durch eine Phasendomäne der (halb-)metallhaltigen Phase getrennt sind.

Der durchschnittliche Abstand benachbarter Phasendomänen identischer Phasen beträgt typischerweise maximal 200 nm, häufig maximal 100 nm oder maximal 50 nm und insbesondere maximal 10 nm oder maximal 5 nm. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Domänen benachbarter identischer Phasen kann mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-Ray

Scattering (SAXS)) über den Streuvektor q ermittelt werden (Messung in Transmission bei 20°C, monochromatisierte CuK-Strahlung, 2D-Detektor (Image-Plate), Spaltkollimation). Die Größe der Phasenbereiche und damit die Abstände zwischen benachbarten Phasengrenzen und die Anordnung der Phase lassen sich auch durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), insbesondere mittels HAADF-STEM-(high angle annular darkfield scanning electron microscopy)-Technik bestimmen.

Die (halb-)metallhaltige Phase kann prinzipiell jedes Element, das oxidische Strukturen bildet, enthalten. Bevorzugt sind die Oxide von (Halb-)Metallen, besonders bevorzugt die Elemente der Gruppe 1 (bevorzugt vor allem Na, K), Gruppe 2 (bevorzugt vor allem Ca, Mg), Gruppe 3 (bevorzugt vor allem Sc), Gruppe 4 (bevorzugt vor allem Ti, Zr), Gruppe 5 (bevorzugt vor allem V), 6 (bevorzugt vor allem Cr, Mo, W), Gruppe 7 (bevorzugt vor allem Mn), Gruppe 8 (bevorzugt vor allem Fe, Ru, Os), Gruppe 9 (bevorzugt vor allem Co, Rh, Ir), Gruppe 10 (bevorzugt vor allem Ni, Pd, Pt), Gruppe 11 (bevorzugt vor allem Cu, Ag, Au), Gruppe 12 (bevorzugt vor allem Zn, Cd), Gruppe 13 (bevorzugt vor allem B, Al, Ga, In), Gruppe 14 (bevorzugt vor allem Si, Sn) und Gruppe 15 (bevorzugt vor allem As, Sb, Bi) des Periodensystems. Davon bevorzugt werden die (Halb-)Metalle Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Si und Sn und besonders bevorzugt die (Halb-)Metalle Ti, Fe, Co, Cu, Si und Sn.

Der Gehalt jedes (Halb-)Metalls im erfindungsgemäßen Kompositmaterial (K1) beträgt mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt mindestens 3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-% bezogen auf den Kohlenstoffgehalt des Kompositmaterials.

In dem erfindungsgemäßen Kompositmaterial (K1) machen die Bereiche, in denen co-kontinuierliche Phasendomänen auftreten, bevorzugt mindestens 10 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 Vol.-%, außerordentlich bevorzugt mindestens 70 Vol.-%, insbesondere mindestens 80 Vol.-% bis maximal 100 Vol.-% des Kompositmaterials aus.

Das erfindungsgemäße Kompositmaterial (K1) kann leicht zu dem erfindungsgemäßen elektroaktiven Material, das insbesondere für Elektroden von elektrochemischen Zellen verwendet werden kann, weiterverarbeitet werden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Kompositmaterial (elektroaktives Material), das

- a) mindestens eine Kohlenstoffphase und
- b) mindestens eine oxidische und/oder (halb-)metallische Phase enthält,

wobei das Gewicht jedes (Halb-)Metalls des elektroaktiven Materials mindestens 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht an Kohlenstoff im elektroaktiven Material beträgt, mindestens eine oxidische und/oder (halb-)metallische Phase und mindestens eine Kohlenstoffphase Phasendomänen bilden, der durchschnittliche Abstand (das arithmetische Mittel der Abstände) zweier benachbarter Domänen identischer Phasen, ermittelt mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung, im Wesentlichen maximal 10 nm beträgt und/oder die mindestens eine oxidische und/oder (halb-)metallische Phase Phasendomänen mit einem durchschnittlichen Durchmesser (arithme-

tischen Mittel der Durchmesser) von maximal 20 μm bildet, ermittelt mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die mindestens eine oxidische und/oder (halb-)metallische Phase mindestens zwei unterschiedliche (Halb-)Metalle.

Mit identischen Phasen sind einerseits ausschließlich Kohlenstoffphasen, andererseits ausschließlich oxidische und/oder (halb-)metallische Phasen gemeint. Unter benachbarten Phasendomänen identischer Phasen versteht man zwei Phasendomänen einer identischen Phase, die durch eine Phasendomäne der anderen Phase getrennt sind, so bevorzugt vor allem zwei Phasendomänen von Kohlenstoff-Phasen, die durch eine Phasendomäne einer oxidischen und/oder (halb-)metallischen Phase getrennt sind, oder zwei Phasendomänen von oxidischen und/oder (halb-)metallischen Phasen, die durch eine Phasendomäne der Kohlenstoff-Phase getrennt sind. Der durchschnittliche Abstand benachbarter Phasendomänen identischer Phasen beträgt typischerweise maximal 10 nm, häufig maximal 7 nm, insbesondere maximal 5 nm und bevorzugt maximal 3 nm. Die oxidischen und/oder (halb-)metallischen Phasendomänen weisen typischerweise einen durchschnittlichen Durchmesser von maximal 20 μm , bevorzugt von maximal 2 μm , ganz besonders bevorzugt von maximal 500 nm, insbesondere von maximal 100 nm auf.

Der durchschnittliche Abstand zwischen den Domänen benachbarter identischer Phasen und der durchschnittliche Durchmesser der mindestens einen oxidischen und/oder (halb-)metallischen Phase kann mittels HAADF-STEM oder mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung über den Streuvektor q (Messung in Transmission bei 20°C, monochromatisierte CuK-Strahlung, 2D-Detektor (Image-Plate), Spaltkollimation) ermittelt werden.

In dem erfindungsgemäßen elektroaktiven Material machen die Bereiche, in denen kontinuierliche Phasendomänen auftreten, bevorzugt mindestens 10 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 Vol.-%, außerordentlich bevorzugt mindestens 70 Vol.-%, insbesondere mindestens 80 Vol.-% bis 100 Vol.-% bezogen auf das Gesamtvolumen des elektroaktiven Materials aus.

Die mindestens eine oxidische und/oder (halb-)metallische Phase kann prinzipiell für die oxidische Phase jedes Element, das Oxide bildet, enthalten. Bevorzugt für die mindestens eine oxidische und/oder (halb-)metallische Phase sind Oxide von (Halb-)Metallen und/oder (Halb-)Metalle, besonders bevorzugt die Oxide der (Halb-)Metalle und/oder die (Halb-)Metalle der Elemente der Gruppe 1 (bevorzugt vor allem Na, K), Gruppe 2 (bevorzugt vor allem Ca, Mg), Gruppe 3 (bevorzugt vor allem Sc), Gruppe 4 (bevorzugt vor allem Ti, Zr), Gruppe 5 (bevorzugt vor allem V), Gruppe 6 (bevorzugt vor allem Cr, Mo, W), Gruppe 7 (bevorzugt vor allem Mn), Gruppe 8 (bevorzugt vor allem Fe, Ru, Os), Gruppe 9 (bevorzugt vor allem Co, Rh, Ir), Gruppe 10 (bevorzugt vor allem Ni, Pd, Pt), Gruppe 11 (bevorzugt vor allem Cu, Ag, Au), Gruppe 12 (bevorzugt vor allem Zn, Cd), Gruppe 13 (bevorzugt vor allem B, Al, Ga, In), Gruppe 14 (bevorzugt vor allem Si, Sn) und Gruppe 15 (bevorzugt vor allem As, Sb, Bi) des Periodensystems.

Davon bevorzugt werden die (Halb-)Metalle Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Si und Sn und besonders bevorzugt die (Halb-)Metalle Ti, Fe, Co, Cu, Si und Sn.

In der mindestens einen Kohlenstoffphase liegt der Kohlenstoff im Wesentlichen elementar vor, d. h. der Anteil der von Kohlenstoff verschiedenen Atome in der Phase, z. B. N, O, S, P und/oder H, beträgt weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Kohlenstoff in der Phase. Der Gehalt an den von Kohlenstoff verschiedenen Atomen in der Phase kann mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray photo electron spectroscopy (X-ray PES)) bestimmt werden. Neben Kohlenstoff kann die Kohlenstoff-Phase herstellungsbedingt insbesondere geringe Mengen an N, O und/oder H enthalten. Das molare Verhältnis von H zu C wird in der Regel einen Wert von 1:2, insbesondere einen Wert von 1:3 und speziell einen Wert von 1:4 nicht überschreiten. Der Wert kann auch 0 oder nahezu 0 sein, z. B. kleiner oder gleich 0,1.

In der Kohlenstoffphase liegt der Kohlenstoff vermutlich überwiegend in amorpher oder graphitischer Form vor, wie aufgrund von X-ray PES-Untersuchungen anhand der charakteristischen Bindungsenergie (284,5 eV) und der charakteristisch asymmetrischen Signalform geschlossen werden kann. Unter Kohlenstoff in graphitischer Form versteht man, dass der Kohlenstoff zumindest teilweise in einer für Graphit typischen hexagonalen Schichtanordnung vorliegt, wobei die Schichten auch gebogen oder exfoliert sein können.

Der Gehalt jedes (Halb-)Metalls im erfindungsgemäßen mindestens eine Kohlenstoffphase enthaltenden elektroaktiven Material beträgt mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt mindestens 3 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an Kohlenstoff im Kompositmaterial.

Sowohl das erfindungsgemäße Kompositmaterial (K1) als auch das erfindungsgemäße elektroaktive Material hat den Vorteil, dass es sich auf einfache Weise, mit reproduzierbarer Qualität und im großtechnischen Maßstab herstellen lässt, wobei die Produktion sicher, kostengünstig und mit leicht zugänglichen Ausgangsstoffen durchführbar ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen elektroaktiven Materials als Bestandteil einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle und eine Elektrode (im Folgenden auch als Anode bezeichnet) für eine elektrochemische Zelle, die das erfindungsgemäße elektroaktive Material enthält.

Aufgrund seiner Zusammensetzung und der speziellen Anordnung der mindestens einen Kohlenstoffphase (a) und der mindestens einen oxidischen und/oder (halb-)metallischen Phase (b) ist das erfindungsgemäße elektroaktive Material in besonderer Weise als Material für Anoden in Li-Ionen-Zellen, insbesondere in Li-Ionen-Sekundärzellen bzw. -batterien geeignet. Es zeichnet sich vor allem bei Verwendung in Anoden von Li-Ionen-Zellen und speziell von Li-Ionen-Sekundärzellen durch eine hohe Kapazität und eine gute Zyklenstabilität aus und gewährleistet

niedrige Impedanzen in der Zelle. Weiterhin weist es - vermutlich aufgrund der speziellen Phasenordnung - eine hohe mechanische Stabilität auf. Zudem lässt es sich aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien einfach und mit reproduzierbarer Qualität herstellen.

Neben dem erfindungsgemäßen elektroaktiven Material umfasst die Anode in der Regel mindestens ein geeignetes Bindemittel zur Verfestigung des erfindungsgemäßen elektroaktiven Materials sowie gegebenenfalls weiterer elektrisch leitfähiger oder elektroaktiver Bestandteile. Außerdem weist die Anode in der Regel elektrische Kontakte zur Zu- und Ableitung von Ladungen auf. Die Menge an erfindungsgemäßigem elektroaktiven Material, bezogen auf die Gesamtmasse des Anodenmaterials abzüglich etwaiger Stromsammeler und elektrischer Kontakte, beträgt in der Regel mindestens 40 Gew.-%, häufig mindestens 50 Gew.-% und speziell mindestens 60 Gew.-%.

Als weitere elektrisch leitfähige oder elektroaktive Bestandteile in den erfindungsgemäßen Anoden kommen Ruß (Leitruß), Graphit, Kohlenstofffasern, Nanocarbonfasern, Nanocarbonröhren oder elektrisch leitfähige Polymere in Betracht. Typischerweise werden etwa 2,5 bis 40 Gew.-% des leitfähigen Materials zusammen mit 50 bis 97,5 Gew.-%, häufig mit 60 bis 95 Gew.-% des erfindungsgemäßen elektroaktiven Materials in der Anode verwendet, wobei die Angaben in Gewichtsprozent auf die Gesamtmasse des Anodenmaterials, abzüglich etwaiger Stromsammeler und elektrischer Kontakte, bezogen sind.

Als Bindemittel für die Herstellung einer Anode unter Verwendung der erfindungsgemäßen elektroaktiven Materialien kommen insbesondere folgende polymeren Materialien in Frage: Polyethylenoxid, Cellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, Polyvinylidenfluorid, Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyacrylnitril-Methylmethacrylat-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Tetrafluoroethylen-Hexafluorpropylen-Copolymere, Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymere, Vinylidenfluorid-Tetrafluorethylen-Copolymere, Perfluoralkylvinylether-Copolymere, Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymere, Vinylidenfluorid-Chlortrifluoroethylen-Copolymere, Ethylen-Chlorfluorethylen-Copolymere, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, gegebenenfalls zumindest partiell mit Alkalimetallsalz oder Ammoniak neutralisiert, Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere, gegebenenfalls zumindest partiell mit Alkalimetallsalz oder Ammoniak neutralisiert, Ethylen-(Meth)acrylsäureester-Copolymere, Polyimide und/oder Polyisobuten sowie Mischungen derselben.

Die Auswahl des Bindemittels erfolgt oft unter Berücksichtigung der Eigenschaften des eventuell zur Herstellung verwendeten Lösungsmittels. Beispielsweise eignen sich Polyvinylidenfluoride, wenn N-Ethyl-2-Pyrrolidon als Lösungsmittel eingesetzt wird. Das Bindemittel wird in der Regel in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Anodenmaterials eingesetzt. Vorzugsweise werden 2 bis 8 Gew.-%, insbesondere 3 bis 7 Gew.-% eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Elektrode enthaltend das erfindungsgemäße elektroaktive Material, vorangehend auch als Anode bezeichnet, umfasst in der Regel elektrische Kontakte zur Zu- und

Ableitung von Ladungen, beispielsweise einen Stromableiter, der in Form eines Metalldrahts, Metallgitters, Metallnetzes, Streckmetalls, einer Metallfolie und/oder eines Metallblechs ausgestaltet sein kann. Als Metallfolien sind insbesondere Kupferfolien geeignet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Anode eine Dicke im Bereich von 15 bis 200 μm , vorzugsweise von 30 bis 100 μm auf, bezogen auf die Dicke ohne Stromableiter.

Die Herstellung der Anode kann in an sich üblicher Weise nach Standardverfahren erfolgen wie sie aus einschlägigen Monographien bekannt sind. Beispielsweise kann man zur Herstellung der Anode das erfindungsgemäße elektroaktive Material, gegebenenfalls unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels (beispielsweise N-Methylpyrrolidinon, N-Ethyl-2-Pyrrolidon oder ein Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel) mit den gegebenenfalls weiteren Bestandteilen des Anodenmaterials (elektrisch leitfähige Bestandteile und/oder organisches Bindemittel) vermischen und gegebenenfalls einem Formgebungsverfahren unterwerfen oder auf eine inerte Metallfolie, z. B. Cu-Folie, aufbringen. Gegebenenfalls wird anschließend getrocknet. Dabei kommt beispielsweise eine Temperatur von 80 bis 150 °C zum Einsatz. Der Trocknungsprozess kann auch bei vermindertem Druck stattfinden und dauert in der Regel 3 bis 48 Stunden. Gegebenenfalls kann man zur Formgebung auch ein Schmelz- oder Sinterverfahren anwenden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektrochemische Zelle, insbesondere eine Lithiumionen-Sekundärzelle, enthaltend mindestens eine Elektrode, die aus oder unter Verwendung eines Elektrodenmaterials, wie vorangehend beschrieben, hergestellt wurde.

Derartige Zellen weisen in der Regel mindestens eine erfindungsgemäße Anode, eine Kathode, insbesondere eine für Lithiumionen-Zellen geeignete Kathode, einen Elektrolyten und gegebenenfalls einen Separator auf.

Bezüglich geeigneter Kathodenmaterialien, geeigneter Elektrolyte, geeigneter Separatoren und möglicher Anordnungen wird auf den einschlägigen Stand der Technik verwiesen (siehe z. B. Wakihara et al.: Lithiumion Batteries, 1. Auflage, Wiley VCH, Weinheim (1998); David Linden: Handbook of Batteries, 3. Auflage. McGraw-Hill Professional, New York (2008); J. O. Besenhard: Handbook of Battery Materials. Wiley-VCH (1998)).

Als Kathoden kommen insbesondere solche Kathoden in Betracht, bei denen das Kathodenmaterial Lithium-Übergangsmetalloxid, z. B. Lithium-Cobaltoxid, Lithium-Nickeloxid, Lithium-Cobalt-Nickel-Oxid, Lithium-Manganoxid (Spinell), Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid, Lithium-Nickel-Cobalt-Manganoxid oder Lithium-Vanadiumoxid, oder ein Lithium-Übergangsmetallphosphat wie Lithium-Eisenphosphat enthält. Will man als Kathodenmaterialien jedoch solche einsetzen, die Schwefel oder Polysulfidbrücken enthaltende Polymere enthalten, muss man dafür Sorge tragen, dass die Anode mit Li^0 aufgeladen wird, bevor eine solche elektrochemische Zelle entladen und wieder aufgeladen werden kann.

Die beiden Elektroden, d.h. die Anode und die Kathode, werden unter Verwendung eines flüssigen oder auch festen Elektrolyts miteinander verbunden. Als flüssige Elektrolyte kommen insbesondere nicht-wässrige Lösungen (Wassergehalt in der Regel kleiner als 20 ppm) von Lithiumsalzen und geschmolzene Li-Salze in Betracht, z. B. Lösungen von Lithiumhexafluorophosphat, Lithiumperchlorat, Lithiumhexafluoroarsenat, Lithiumtrifluormethylsulfonat, Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid oder Lithiumtetrafluoroborat, insbesondere Lithiumhexafluorophosphat oder Lithiumtetrafluoroborat, in geeigneten aprotischen Lösungsmitteln wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat und deren Gemische mit einem oder mehreren der folgenden Lösungsmittel: Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dimethoxyethan, Methylpropionat, Ethylpropionat, Butyrolacton, Acetonitril, Ethylacetat, Methylacetat, Toluol und Xylol, speziell in einem Gemisch aus Ethylencarbonat und Diethylcarbonat. Als feste Elektrolyte können beispielsweise ionisch leitende Polymere verwendet werden.

Zwischen den Elektroden kann ein Separator angeordnet sein, der mit dem flüssigen Elektrolyten getränkt ist. Beispiele für Separatoren sind insbesondere Glasfaservliese sowie poröse organische Polymerfilme wie poröse Filme aus Polyethylen, Polypropylen etc.

Besonders geeignete Materialien für Separatoren sind Polyolefine, insbesondere filmförmiges poröses Polyethylen und filmförmiges poröses Polypropylen.

Separatoren aus Polyolefin, insbesondere aus Polyethylen oder Polypropylen, können eine Porosität im Bereich von 35 bis 45 % haben. Geeignete Porendurchmesser liegen beispielsweise im Bereich von 30 bis 500 nm.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können Separatoren aus mit anorganischen Partikeln gefüllten Polyethylenterephthalat-Vliesen vorliegen. Derartige Separatoren können eine Porosität im Bereich von 40 bis 55 % aufweisen. Geeignete Porendurchmesser liegen beispielsweise im Bereich von 80 bis 750 nm.

Erfindungsgemäße elektrochemische Zellen enthalten weiterhin ein Gehäuse, das beliebige Form haben kann, beispielsweise quaderförmig oder die Form eines Zylinders. In einer anderen Ausführungsform haben erfindungsgemäße elektrochemische Zellen die Form eines Prismas. In einer Variante wird als Gehäuse eine als Beutel ausgearbeitete Metall-Kunststoff-Verbundfolie eingesetzt.

Die Zellen können beispielsweise eine prismatische Dünnschicht-Struktur aufweisen, in welcher ein fester Dünnschicht-Elektrolyt zwischen einem Film, der eine Anode darstellt, und einem Film, der eine Kathode darstellt, angeordnet ist. Ein zentraler Kathodenstromabnehmer ist zwischen jedem der Kathodenfilme angeordnet, um eine doppelflächige Zellenkonfiguration zu bilden. In einer anderen Ausführungsform kann eine einflächige Zellenkonfiguration eingesetzt werden, bei welcher ein einzelner Kathodenstromabnehmer einer einzelnen Anode/Separator/Kathode-Elementkombination zugeordnet ist. In dieser Konfiguration ist ein Isolierfilm typischerweise

zwischen einzelnen Anode/Separator/Kathode/Stromabnehmer-Elementkombinationen angeordnet.

Die erfindungsgemäßen elektrochemischen Zellen weisen eine hohe Kapazität, Zyklenstabilität, Effizienz und Zuverlässigkeit, eine gute mechanische Stabilität und niedrige Impedanzen auf.

Die erfindungsgemäßen elektrochemischen Zellen können zu Lithium-Ionen-Batterien zusammengesetzt werden.

Demnach ist ein weiterer Gegenstand vorliegenden Erfindung auch die Verwendung von erfindungsgemäßen, elektrochemischen Zellen, wie vorangehend beschrieben, in Lithium-Ionen-Batterien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Lithium-Ionen-Batterien, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße elektrochemische Zelle, wie vorangehend beschrieben. Erfindungsgemäße elektrochemische Zellen lassen sich in erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterien miteinander kombinieren, beispielsweise in Reihenschaltung oder in Parallelschaltung. Reihenschaltung ist bevorzugt.

Erfindungsgemäße elektrische Zellen zeichnen sich durch besonders hohe Kapazitäten, hohe Leistungen auch nach wiederholtem Aufladen und stark verzögertem Zelltod aus. Erfindungsgemäße elektrische Zellen eignen sich sehr gut zur Verwendung in Vorrichtungen. Die Verwendung von erfindungsgemäßen elektrochemischen Zellen in Vorrichtungen ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Vorrichtungen können stationäre oder mobile Vorrichtungen sein. Mobile Vorrichtungen sind beispielsweise Fahrzeuge, die auf dem Festland verwendet werden (bevorzugt vor allem Automobile und Zwei-/Dreiräder), in der Luft (bevorzugt vor allem Flugzeuge) und im Wasser (bevorzugt vor allem Schiffe und Boote). Darüber hinaus sind mobile Vorrichtungen auch mobile Geräte wie beispielsweise Mobiltelefone, Laptops, Digitalkameras, implantierte medizinische Geräte und elektrische Handwerkszeuge, insbesondere aus dem Bereich des Bauens, d.h. beispielsweise Bohrmaschinen, Akku-Bohrschrauber und Akku-Tacker. Stationäre Vorrichtungen sind beispielsweise stationäre Energiespeicher, bevorzugt für Wind- und Sonnenenergie, sowie stationäre elektrische Geräte. Derartige Verwendungen sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Verwendung von erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterien in Vorrichtungen, beispielsweise in Geräten, bietet den Vorteil einer längeren Laufzeit vor dem Nachladen sowie eines geringeren Kapazitätsverlusts bei längerer Laufzeit. Wollte man mit elektrochemischen Zellen mit geringerer Energiedichte eine gleiche Laufzeit verwirklichen, so müsste man ein höheres Gewicht für elektrochemische Zellen in Kauf nehmen. Außerdem können die erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterien als kleine und leichte Batterien zum Einsatz kommen. Die erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterien zeichnen sich auch durch eine hohe Kapazität und Zyklenstabilität aus, wobei sie eine hohe Zuverlässigkeit und Effizienz durch eine geringe Tempera-

turempfindlichkeit und Selbstentladungsrate aufweisen. Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterien sicher genutzt und kostengünstig hergestellt werden. Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterien vorteilhafte elektrokinetische Eigenschaften, was besonders bei Fahrzeugen mit elektrischem Antrieb und Hybridfahrzeugen zum Tragen kommt.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Herstellbeispiel 1:

1a) Herstellung eines Kompositmaterials (K1.1)

50 g Tetraphenoxisilan und 16,5 g Trioxan wurden vorgelegt und bei 70°C aufgeschmolzen. Dann wurden 28,5 g SnCl_2 in 70ml THF gelöst und mit der Schmelze homogenisiert. Diese Lösung wurde zu einer 100°C heißen Mischung aus 200 ml Xylol und 2,5 g Methansulfonsäure getropft. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der gesammelt und mit Toluol und Hexan gewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurden 40 g weißes Pulver erhalten. Es wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und Methanol behandelt und dann getrocknet.

Auswaage: 35,3 g

Elementaranalyse	C	H	Si	Cl	Sn
Gefunden (Gew.-%)	54,4	4,7	9,1	0,039	4,3

1b) Herstellung eines elektroaktiven Materials (höhere Temperatur)

6g Kompositmaterial (K1.1) wurden im Röhrenofen mit Quarzglasrohr unter Wasserstoff mit einer Durchflussrate von 2-3 l/h erhitzt. Es wurde mit 3-4°C / min auf 800°C geheizt und bei 800°C 2 h gehalten. Abkühlen erfolgte über Nacht unter einem Stickstoffstrom von 1-2 l/h.

Man erhielt 3,6 g eines schwarzen, feinen Pulvers.

Elementaranalyse	C	H	O	Si	Sn
Gefunden (Gew.-%)	52,9	1,1	20,0	15,4	7,0

Proben des erhaltenen elektroaktiven Materials wurden mittels TEM untersucht (siehe Figur 1): Die TEM-Untersuchungen wurden als HAADF-STEM mit einem Transmissionselektronenmikroskop Tecnai F20 bei einer Arbeitsspannung von 200 kV in Ultradünnschichttechnik (Einbettung der Proben in Kunstharz als Matrix) durchgeführt. Die hellen Stellen sind die schwereren Elemente (hier Sn und Si – (halb-)metallische Phase), die dunklen die kohlenstoffreichen (Kohlen-

stoffphase), woraus hervorgeht, dass die Domänenabstände im Bereich weniger nm (maximal 10 nm) liegen.

1c) Herstellung eines elektroaktiven Materials (niedrigere Temperatur)

6,2 g Kompositmaterial (K1.1) wurden im Röhrenofen mit Quarzglasrohr unter Wasserstoff mit einer Durchflussrate von 2-3 l / h erhitzt. Es wurde mit 3-4°C / min auf 650°C geheizt und bei 650°C 2 h gehalten. Abkühlen erfolgte über Nacht unter einem Stickstoffstrom von 1-2 l / h. Man erhielt 3,7 g eines schwarzen, feinen Pulvers.

Elementaranalyse	C	H	O	Si	Sn
Gefunden (Gew.-%)	53,0	1,7	20,8	15,0	7,0

TEM-Aufnahme wie in Figur 2 dargestellt. Die Pfeile weisen auf charakteristische Stellen hin.

1d) Herstellung einer Elektrode

Das in 1b) erhaltene elektroaktive Material wurde anschließend mit Leitruß (Super P Li der Firma Timcal) und Binder (Polyvinylidenfluorid KYNAR FLEX® 2801) vermengt, um eine viskose Beschichtungsmasse bestehend aus 87 Gew.-% des in 1b) erhaltenen elektroaktiven Materials, 6 Gew.-% Leitruß und 7 Gew.-% Binder in Lösemittel N-Ethyl-2-Pyrrolidon zu erhalten. Die verwendete Lösemittelmenge lag bei 125 Gew.-% des eingesetzten Feststoffgehaltes. Zur besseren Homogenisierung wurde die Beschichtungsmasse für 16 h gerührt. Die Beschichtungsmasse wurde anschließend auf eine 20 µm starke Kupferfolie (Reinheit 99,9%) im Rakelverfahren aufgebracht und bei 120°C unter Vakuum getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die erhaltenen Elektroden (Breite 8 cm) mit einem Liniendruck von 9 N/mm kalandriert und anschließend in eine Argonatmosphäre (Wassergehalt <1 ppm, Sauerstoffgehalt < 10 ppm) verbracht. Vor dem Zellbau wurden die Elektroden nochmals bei 5 mbar und 120°C über Nacht getrocknet. Für den Bau der elektrochemischen Testzellen (2-Elektroden Messanordnung analog einer Knopfzelle) wurden kreisförmige Stücke mit einem Durchmesser von 20 mm ausgestanzt. Lithiumfolie wurde als Gegenelektrode verwendet. Als Elektrolyt wurde 1 M LiPF₆ in 1:1 Gemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat eingesetzt. Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden die Zellen an einen Maccor Series 4000 Batteriezyklisierer angeschlossen. Die Zyklisierung der Zellen erfolgte bei einem spezifischen Strom von 30 mA pro Gramm Aktivmaterial zwischen 10 mV und 2 V gegen Li/Li⁺. Nach dem Erreichen von 10 mV wurde die Spannung für 30 min konstant gehalten.

Abbildung 3 zeigt die Entladekapazität von zwei Zellen über 40 Zyklen. Die erzielte Kapazität liegt oberhalb von erzielbaren Werten für Graphit. Anhand des nahezu identischen Kurvenverlaufs der beiden Zellen wird die gute Reproduzierbarkeit der Elektroden aus 1d) deutlich.

Abbildung 4 zeigt den Verlauf der differentiellen Kapazität über die Spannung. Die gezeigten Werte wurden aus den Messdaten einer chronoamperometrischen Messung berechnet. In der Chronoamperometrie wird ein konstanter Strom vorgegeben und die Änderungen in der Spannung werden registriert. Die Auftragung der resultierenden differentiellen Kapazität über der Spannung erlaubt Aussagen über charakteristische elektrochemische Vorgänge, wie z.B. Ein- oder Auslagerung von Lithium, oder Zersetzung von Elektrolyt. Deutlich sind die charakteristischen Peaks für elektrochemische Aktivität des Zinns bei 0,4 V (Einlagerung bzw. Legierungsbildung von Lithium mit Zinn: negative y-Achse) bzw. zwischen 0,6 und 0,8 Volt (3 Peaks für Lithiumextraktion aus Lithium-Zinn-Legierung: positive y-Achse) zu erkennen.

Abbildung 4: Differentielle Kapazität der Elektrode aus 1d) bei einer Spannung von 0 bis 2 V.

Herstellbeispiel 2: Herstellung eines Kompositmaterials (K1.2)

50 g Tetraphenoxisilan und 16,5 g Trioxan wurden vorgelegt und bei 70°C aufgeschmolzen. Dann wurden 13,45 g CuCl₂ in 100 ml Ethanol gelöst und mit der Schmelze homogenisiert. Diese Lösung tropfte man zu einer 100°C heißen Mischung aus 500 ml Toluol und 2,5 g Methansulfonsäure. Es fiel ein violetter Niederschlag aus, der gesammelt und mit Toluol und Hexan gewaschen wurde. Nach dem Trocknen erhielt man 40 g eines weißen Pulvers. Es wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgerührt, abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen und dann getrocknet.

Auswaage: 46,7 g

Elementaranalyse	C	H	Si	Cu
Gefunden (Gew.-%)	56,4	4,5	6,0	6,0

Herstellbeispiel 3:

3a) Herstellung eines Kompositmaterials (K1.3)

25g Tetraphenoxisilan, 8,25 g Trioxan und 13g Tetraethoxysilan wurden aufgeschmolzen. Diese Lösung tropfte man zu einer 100°C heißen Mischung aus 250 ml Xylol und 2,5 g Methansulfonsäure. Es fiel ein rosafarbiger Niederschlag aus, der gesammelt und mit Toluol und Hexan gewaschen und anschließend getrocknet wurde.

Auswaage: 28 g

Elementaranalyse	C	H	Si	O
Gefunden (Gew.-%)	58,5	5,0	10,2	25,6

3b) Herstellung eines elektroaktiven Materials (niedrigere Temperatur)

3.9g Kompositmaterial (K1.3) wurden im Röhrenofen mit Quarzglasrohr unter Wasserstoff mit einer Durchflussrate von 2-3 l/h erhitzt. Es wurde mit 3-4°C/min auf 800°C geheizt und bei 800°C 2 h gehalten. Abkühlen erfolgte über Nacht unter einem Stickstoffstrom von 1-2 l/h.

Man erhielt 2,2 g eines schwarzen, feinen Pulvers.

Elementaranalyse	C	H	O	Si
Gefunden (Gew.-%)	54,9	1,2	25,0	19,1

3c) Herstellung eines elektroaktiven Materials (höhere Temperatur)

3,8 g Kompositmaterial (K1.3) wurden im Röhrenofen mit Quarzglasrohr unter Wasserstoff mit einer Durchflussrate von 2-3 l/h erhitzt. Es wurde mit 3-4°C/min auf 980°C geheizt und bei 980°C 2 h gehalten. Abkühlen erfolgte über Nacht unter einem Stickstoffstrom von 1-2 l/h.

Man erhielt 2,1 g eines schwarzen, feinen Pulvers.

Elementaranalyse	C	H	O	Si
Gefunden (Gew.-%)	55,6	0,7	24,0	19,6

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials enthaltend
 - a) mindestens eine (halb-)metallhaltige Phase und
 - b) mindestens eine organische Polymerphase
 umfassend die Copolymerisation von
 - mindestens einem Aryloxy(halb-)metallat und/oder Aryloxyester eines Oxosäuren bildenden Nichtmetalls, wobei das Nichtmetall von Kohlenstoff und Stickstoff verschieden ist, (Verbindung I) mit
 - mindestens einem Keton, Formaldehyd und/oder Formaldehyd-Äquivalent (Verbindung II)
 in Gegenwart von
 - mindestens einer (Halb-)Metallverbindung, die kein Aryloxy(halb-)metallat ist, (Verbindung III),
 wobei das Gewicht an (Halb-)Metall der Verbindung III mindestens 5 Gew-% bezogen auf das Gewicht der Verbindung I ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Verbindung III in einem Reaktionsmedium löst.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei man die Verbindung III zu einer Schmelze aus Verbindungen I und II zugibt.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Verbindung III als (Halb-)Metall Ti, Fe, Co, Cu, Si und/oder Sn enthält.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindung III $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , CuCl_2 , SnCl_2 , FeCl_3 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, TiCl_4 und/oder SnCl_4 ist.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindungen I durch die allgemeine Formel I beschrieben werden:



worin

- M für ein (Halb-)Metall oder für ein Oxosäuren bildendes, von Kohlenstoff und Stickstoff verschiedenes Nichtmetall steht;
- m für eine ganze Zahl steht und 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,
- n für eine ganze Zahl steht und 0, 1 oder 2 bedeutet,
- p für eine ganze Zahl steht und 0, 1, 2, oder 3 bedeutet,
- q eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeutet,

$m + 2n + p$ für eine ganze Zahl steht, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet und der Wertigkeit von M entspricht,

- Ary für Phenyl oder Naphthyl steht, wobei der Phenylring bzw. der Naphtylring unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR_aR_b ausgewählt sind, worin R_a und R_b unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl stehen;
- R für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, wobei Aryl unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Substituenten aufweisen kann, die unter Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy und NR_aR_b ausgewählt sind, worin R_a und R_b die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man das erhaltene Copolymerisat erhitzt.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man auf das erhaltene Copolymerisat ein Oxidations- oder Reduktionsmittel einwirken lässt.
9. Kompositmaterial enthaltend
 - a) mindestens eine (halb-)metallhaltige Phase und
 - b) mindestens eine organische Polymerphase,
 wobei mindestens eine (halb-)metallhaltige Phase zwei unterschiedliche (Halb-)Metalle enthält, das Gewicht jedes (Halb-)Metalls des Kompositmaterials mindestens 2 Gew-% bezogen auf das Gewicht an Kohlenstoff im Kompositmaterial beträgt, mindestens eine organische Polymerphase mit mindestens einer (halb-)metallhaltigen Phase Phasendomänen bildet und der durchschnittliche Abstand (das arithmetische Mittel der Abstände) zweier benachbarter Domänen identischer Phasen, ermittelt mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung, im Wesentlichen maximal 200 nm beträgt.
10. Kompositmaterial enthaltend
 - a) mindestens eine Kohlenstoffphase und
 - b) mindestens eine oxidische Phase und/oder (halb-)metallische Phase, die mindestens zwei unterschiedliche (Halb-)Metalle enthält,
 wobei das Gewicht jedes (Halb-)Metalls des Kompositmaterials mindestens 2 Gew-% bezogen auf das Gewicht an Kohlenstoff im Kompositmaterial beträgt, mindestens eine oxidische Phase und/oder (halb-)metallische Phase und mindestens eine Kohlenstoffphase Phasendomänen bilden, der durchschnittliche Abstand (das arithmetische Mittel der Abstände) zweier benachbarter Domänen identischer Phasen, ermittelt mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung, im Wesentlichen maximal 10 nm

beträgt und/oder die oxidische und/oder (halb-)metallische Phase im Wesentlichen Phasendomänen mit einem durchschnittlichen Durchmesser (dem arithmetischen Mittel der Durchmesser) von maximal 20 µm bildet, ermittelt mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung.

11. Verwendung des Kompositmaterials gemäß Anspruch 10 als Bestandteil einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle.
12. Elektrode für eine elektrochemische Zelle enthaltend Kompositmaterial gemäß Anspruch 10.
13. Elektrochemische Zelle, enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 12.
14. Verwendung von elektrochemischen Zellen nach Anspruch 13 in Lithium-Ionen-Batterien.
15. Lithium-Ionen-Batterie, enthaltend mindestens eine elektrochemische Zelle nach Anspruch 13.
16. Verwendung von elektrochemischen Zellen nach Anspruch 13 in einer Vorrichtung.
17. Vorrichtung, enthaltend mindestens eine elektrochemische Zelle nach Anspruch 13.

Fig. 1

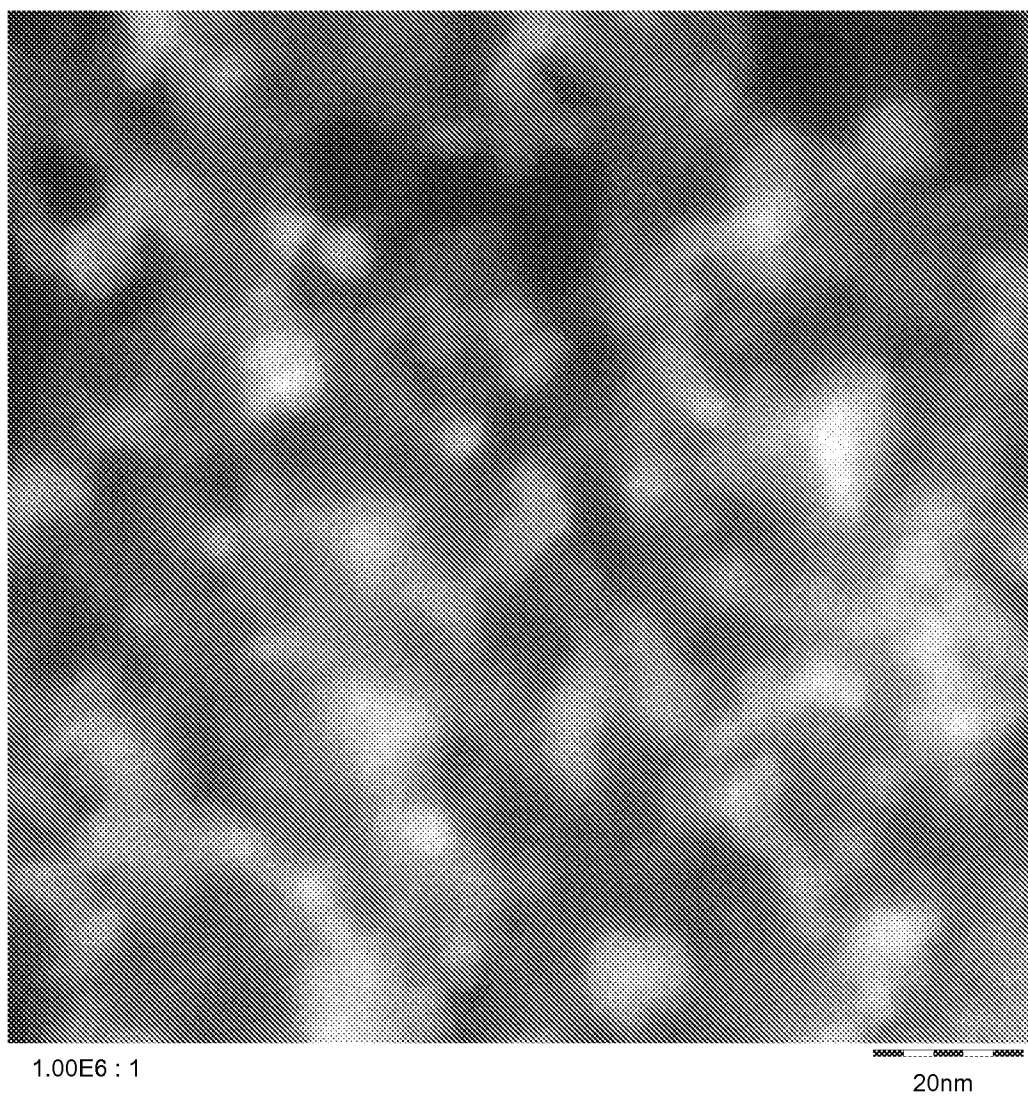


Fig. 2

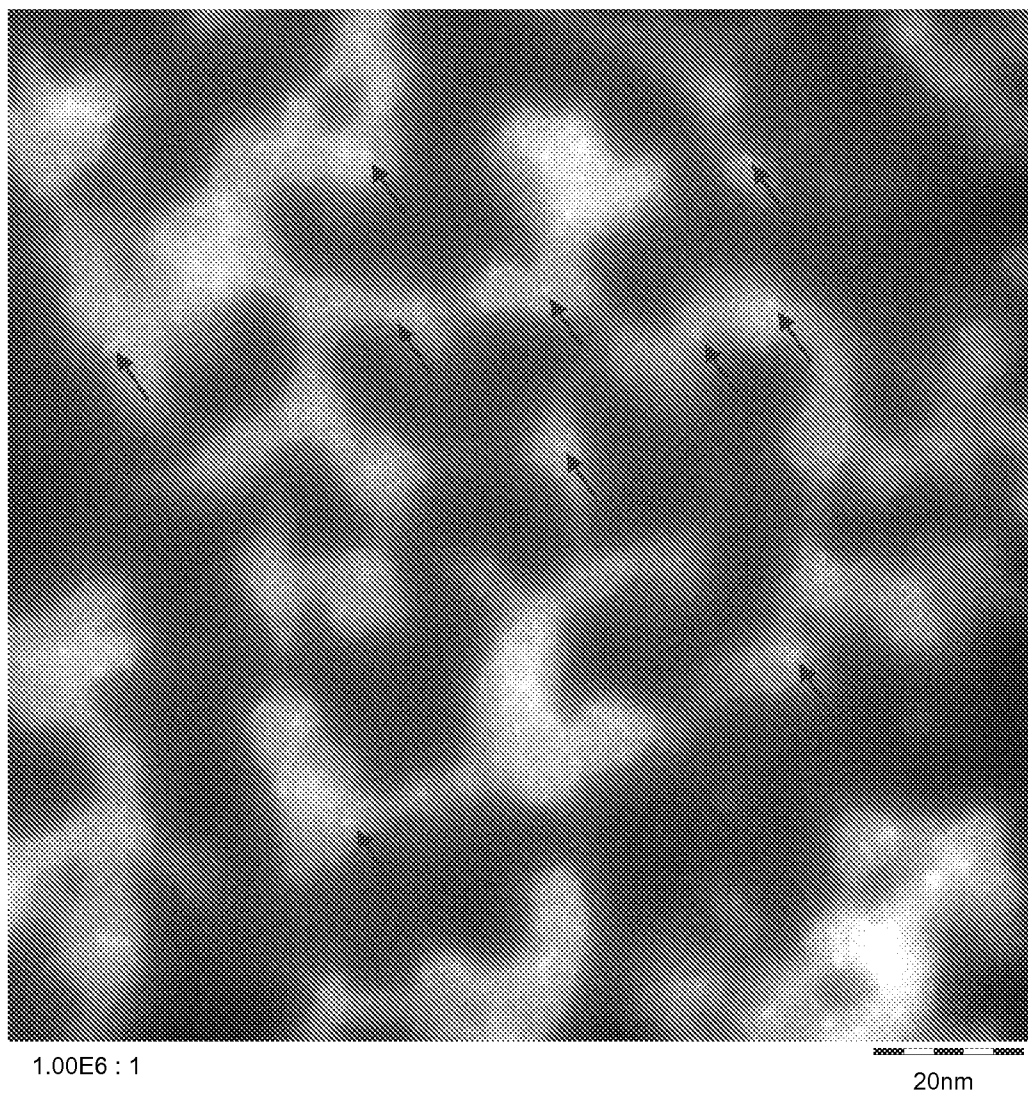


Fig. 3

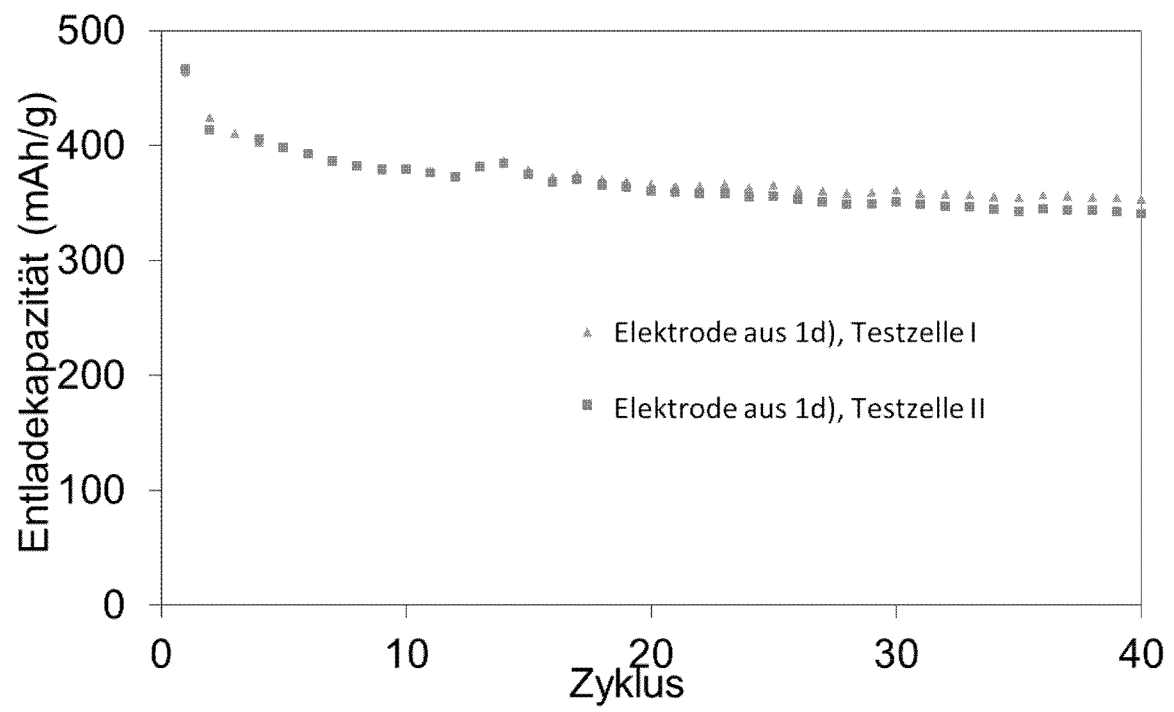
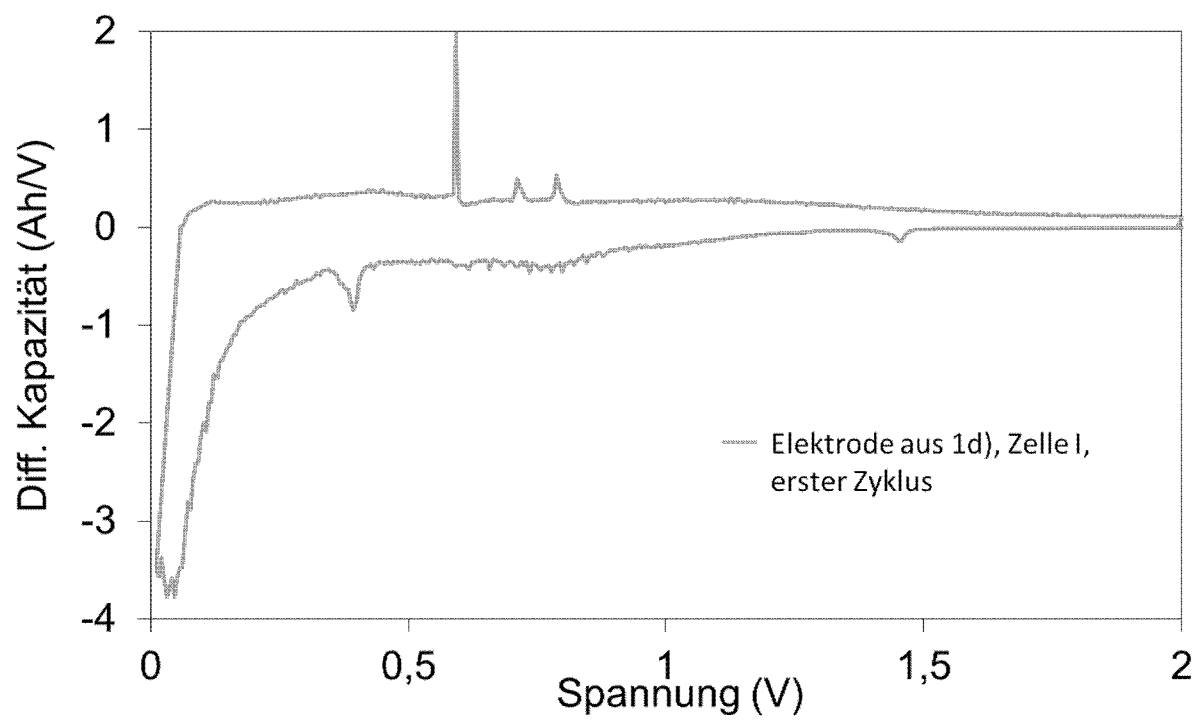


Fig. 4



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES Siehe Beiblatt Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPC:H01M4/- Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen EPODOC; WPI; CNPAT; CNKI; GOOGLE SCHOLAR: basf, composite?, +metal+, polymer+, phase?, Batter???, cell?, electrode?, carbonaceous Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US2012091400A1 (BASF SE.) 19 Apr. 2012 (19.04.2012) Anspruche 21.37, 40	1-17
A	US2012032109A1 (BASF SE.) 09 Feb.2012 (09.02.2012) Anspruche 17-31	1-17
A	US7094499B1 (NASA. US. NAT. AERO. & SPACE ADMIN.) 22 Aug. 2006 (22.08.2006) Anspruche 1-12	1-17
A	EP1032062A1 (HITACHI LTD.) 30 Aug.2000 (30.08.2000) Anspruche 1-17	1-17
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: „A“ Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist „E“ frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist „L“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) „O“ Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht „P“ Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist „T“ Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrunde liegenden Theorie angegeben ist „X“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden „Y“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist „&“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
01 Nov. 2013 (01.11.2013)		21 Nov. 2013 (21.11.2013)
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter
Fax:		Tel.:

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2013/054939

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US2012091400A1	19.04.2012	WO2010112581A1	07.10.2010
		CA2754718A1	07.10.2010
		KR20110136889A	21.12.2011
		EP2414457A1	08.02.2012
		CN102388106A	21.03.2012
		JP2012522858A	27.09.2012
		INCHENP201107159E	30.11.2012
US2012032109A1	09.02.2012	EP2414457B1	09.01.2013
		WO2010112580A1	07.10.2010
		CA2754711A1	07.10.2010
		KR20120007024A	19.01.2012
		EP2415106A1	08.02.2012
		CN102388488A	21.03.2012
		JP2012523069A	27.09.2012
US7094499B1	22.08.2006	INCHENP201107949E	21.12.2012
		Keine	
EP1032062A1	30.08.2000	JP2000243396A	08.09.2000
		KR20000058145A	25.09.2000
		US2003129494A1	10.07.2003
		US6638662B2	28.10.2003

Kassifizierung der gerenstand

H01M 4/36 (2006.01) i

H01M 4/04 (2006.01) i

H01M 4/00 (2006.01) i

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2013/054939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

IPC:H01M4/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

EPODOC; WPI; CNPAT; CNKI;GOOGLE SCHOLAR: basf, composite?, +metal+, polymer+, phase?,
Batter???, cell?, electrode?, carbonaceous

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US2012091400A1 (BASF SE.) 19 Apr. 2012 (19.04.2012) Claims 21,37, 40	1-17
A	US2012032109A1 (BASF SE.) 09 Feb.2012 (09.02.2012) Claims 17-31	1-17
A	US7094499B1 (NASA. US. NAT. AERO. & SPACE ADMIN.) 22 Aug. 2006 (22.08.2006) Claims 1-12	1-17
A	EP1032062A1 (HITACHI LTD.) 30 Aug.2000 (30.08.2000) Claims 1-17	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&”document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search
01 Nov. 2013 (01.11.2013)Date of mailing of the international search report
21 Nov. 2013 (21.11.2013)Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451Authorized officer
JIANG, Xufeng
Telephone No. (86-10)82245472

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2013/054939

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US2012091400A1	19.04.2012	WO2010112581A1	07.10.2010
		CA2754718A1	07.10.2010
		KR20110136889A	21.12.2011
		EP2414457A1	08.02.2012
		CN102388106A	21.03.2012
		JP2012522858A	27.09.2012
		INCHENP201107159E	30.11.2012
		EP2414457B1	09.01.2013
US2012032109A1	09.02.2012	WO2010112580A1	07.10.2010
		CA2754711A1	07.10.2010
		KR20120007024A	19.01.2012
		EP2415106A1	08.02.2012
		CN102388488A	21.03.2012
		JP2012523069A	27.09.2012
		INCHENP201107949E	21.12.2012
US7094499B1	22.08.2006	None	
EP1032062A1	30.08.2000	JP2000243396A	08.09.2000
		KR20000058145A	25.09.2000
		US2003129494A1	10.07.2003
		US6638662B2	28.10.2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2013/054939

Continuation: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36 (2006.01) i

H01M 4/04 (2006.01) i

H01M 4/00 (2006.01) i