

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 798/2010 (51) Int. Cl. : **H01M 4/134** (2010.01)
(22) Anmeldetag: 11.05.2010 **H01M 4/1395** (2010.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.11.2011 **H01M 10/052** (2010.01)

(73) Patentanmelder:
MAGNA E-CAR SYSTEMS GMBH & CO OG
A-8041 GRAZ (AT)

(72) Erfinder:
BAYER CORNELIA DIPL.ING.
GRAZ (AT)
STANGL CHRISTOPH DIPL.ING.
LEOBEN (AT)
GOD COLIN DIPL.ING.
GRAZ (AT)
KOLLER STEFAN DR.
WETTMANNSTÄTTEN (AT)
HOCHGATTERER NIKOLAUS DR.
GRAZ (AT)
KREIMAIER HEIMO DIPL.ING.
GRAZ (AT)
STABENTHEINER GABRIEL DIPL.ING.
ZETTLING (AT)

(54) **MATERIAL FÜR NEGATIVE ELEKTRODEN UND NEGATIVE ELEKTRODEN SOWIE BATTERIEN UMFASSEND DIESES MATERIAL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES MATERIALS**

(57) Die Erfindung betrifft ein Material für eine Batterie oder einen Akkumulator, insbesondere für eine negative Elektrode eines Akkumulators, beispielsweise einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, umfassend oder bestehend aus:

- a) Kohlenstoff;
- b) einer Legierung und/oder einem Gemisch aus Silicium mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium und optional zumindest einem weiteren metallischen Element sowie herstellungsbedingten Verunreinigungen, wobei im Falle eines Gemisches die Elemente innerhalb einer Siliciumphase verteilt sind;
- c) einen Binder, der Kohlenstoff und die Legierung und/oder das Gemisch zu einem festen Material bindet. Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Verwendung eines solchen Materials, eine Elektrode mit einem solchen Material sowie eine Batterie umfassend die Elektrode und ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Materials.

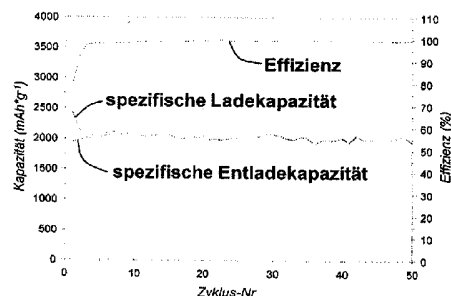


Fig. 4



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Material für eine Batterie oder einen Akkumulator, insbesondere für eine negative Elektrode eines Akkumulators, beispielsweise einer Lithium-Ionen-

5 Sekundärbatterie, umfassend oder bestehend aus:

a) Kohlenstoff;

11/ b) einer Legierung und/oder einem Gemisch aus Silicium mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium und optional zumindest einem weiteren metallischen Element sowie herstellungsbedingten

10 Verunreinigungen, wobei im Falle eines Gemisches die Elemente innerhalb einer Siliciumphase verteilt sind;

c) einen Binder, der Kohlenstoff und die Legierung und/oder das Gemisch zu einem festen Material bindet.

15 Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Verwendung eines solchen Materials, eine Elektrode mit einem solchen Material sowie eine Batterie umfassend die Elektrode und ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Materials.

Fig. 4



Material für negative Elektroden und negative Elektroden sowie Batterien umfassend dieses Material und Verfahren zur Herstellung des Materials

Die Erfindung betrifft ein Material für eine Batterie oder einen Akkumulator, insbesondere
5 für eine negative Elektrode eines Akkumulators, beispielsweise einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie.

Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Verwendung eines solchen Materials.

10 Darüber hinaus betrifft die Erfindung eine Elektrode mit einem derartigen Material.

Ferner betrifft die Erfindung eine Batterie oder einen Akkumulator umfassend eine Elektrode mit einem solchen Material.

15 Schließlich betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Materials für eine Batterie oder einen Akkumulator, insbesondere für eine negative Elektrode eines Akkumulators, beispielsweise einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie.

Lithium-Ionen-Sekundärbatterien werden in vielen elektrisch betriebenen Geräten,
20 insbesondere des täglichen Lebensbedarfs, eingesetzt, um eine Energieversorgung sicherzustellen. In den letzten Jahren haben Lithium-Ionen-Sekundärbatterien insbesondere im Bereich portabler Elektronikgeräte mehr und mehr bis dahin eingesetzte Sekundärbatterien verdrängt. Grund hierfür ist, dass Lithium-Ionen-Sekundärbatterien eine hohe Energiedichte aufweisen können.

25

Für negative Elektroden von Lithium-Ionen-Sekundärbatterien wird vornehmlich Kohlenstoff als Wirtmaterial eingesetzt. Der Kohlenstoff kann beispielsweise als sogenannter Leitruss oder als (ebenfalls leitfähiger) Grafit vorliegen. Kohlenstoff in Form von Leitruss oder Grafit zeichnet sich vor allem dadurch aus und wird deswegen
30 verwendet, weil Kohlenstoff bei der reversiblen Interkalation von Lithium bei Lade- bzw. Entladevorgängen nur sehr geringe Volumenänderungen aufweist. Ein wichtiger Nachteil der Verwendung von Kohlenstoff ist jedoch, dass eine maximale Kapazität von beispielsweise Grafit auf etwa 372 mAh/g beschränkt ist.



In Anbetracht der durch Kohlenstoff bzw. Leitruss oder Graphit gegebenen Beschränkungen ist man bestrebt, alternative Materialien für negative Elektroden von Lithium-Ionen-Sekundärbatterien zu finden bzw. bekannte zu optimieren. Diesbezüglich ist in der WO 2005/096414 A2 vorgeschlagen, neben einem üblichen Binder bzw. Bindemittel

5 nanoskalige Siliciumpartikel einzusetzen. Silicium kann in hohem Maß Lithium binden, was eine hohe theoretische spezifische Kapazität ergibt. Allerdings unterliegt Silicium bei der reversiblen Aufnahme von Lithium einer starken Volumenänderung, was nachteilig ist. In der WO 2005/096414 A2 wird daher vorgeschlagen, nanoskalige Siliciumpartikel zur Herstellung eines Materials für eine negative Elektrode einzusetzen. Dadurch soll eine

10 ausreichende Stabilität des Elektrodenmaterials bei reversibler Ein- bzw. Auslagerung von Lithium bei geringen irreversiblen Kapazitätsverlusten sichergestellt sein. Allerdings haben Untersuchungen gezeigt, dass eine Zyklenstabilität nur bei geringen Strombelastungen der Elektrode erreicht wird. Bei sogenannten

15 Konstantstromzyklisierungen mit höheren Strombelastungen tritt nach wenigen Zyklen ein starker Abfall der Kapazität auf.

Bekannt ist auch ein Einsatz von Legierungen von Silicium als elektroaktives Material in negativen Elektroden für Lithium-Ionen-Sekundärbatterien, beispielsweise aus der US 2009/0061322 A1. Dabei können Silicium-Titan-Legierungen oder auch Legierungen

20 von Silicium mit Kupfer oder andere Silicium-Legierungen eingesetzt werden. Zusätzlich ist das Silicium in diesen Legierungen beispielsweise mit Bor, Aluminium oder Gallium dotiert. Ein Nachteil dieser Materialien ist die aufwendige Herstellung bzw. die erforderliche Dotierung des Materials.

25 Silicium wird auch gemäß der US 6,300,013 B1 als elektroaktives Material in negativen Elektroden für Lithium-Ionen-Sekundärbatterien eingesetzt. Dabei liegt Silicium in Form von Silicium-Legierungen vor, insbesondere Legierungen im Legierungssystem Silicium-Magnesium. Diese Legierungen unterliegen aber wohl auch einer relativ großen Volumenänderung beim reversiblen Ein- bzw. Auslagern von Lithium, weshalb gleichzeitig

30 ein hoher Kohlenstoffanteil von mehr als 50 Gewichtsprozent (Gew.-%) zwingend vorgesehen ist, um eine Volumenänderung abzupuffern.



Aufgabe der Erfindung ist es, ein Material der eingangs genannten Art anzugeben, mit welchem eine reversible Ein- und Auslagerung von Lithium über einen längeren Zeitraum hinweg gewährleistet werden kann, was einer stabilbleibenden Kapazität entspricht.

- 5 Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Verwendung eines solchen Materials darzustellen.

- Eine noch weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Elektrode bereitzustellen, mit welcher eine reversible Ein- und Auslagerung von Lithium über einen längeren Zeitraum
10 hinweg gewährleistet werden kann, was einer stabilbleibenden Kapazität entspricht.

- Ferner ist es eine Aufgabe der Erfindung, eine Batterie oder einen Akkumulator anzugeben, dessen Elektrode eine reversible Ein- und Auslagerung von Lithium über einen längeren Zeitraum hinweg gewährleistet, was einer stabilbleibenden Kapazität
15 entspricht.

- Schließlich ist es eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit welchem ein Material herstellbar ist, das eine reversible Ein- und Auslagerung von Lithium über einen längeren Zeitraum hinweg gewährleistet, was einer
20 stabilbleibenden Kapazität entspricht.

Die erstgenannte Aufgabe wird durch ein Material der eingangs genannten Art gelöst, umfassend oder bestehend aus:

- a) Kohlenstoff;
25 b) einer Legierung und/oder einem Gemisch aus Silicium mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium und optional zumindest einem weiteren metallischen Element sowie herstellungsbedingten Verunreinigungen, wobei im Falle eines Gemisches die Elemente innerhalb einer Siliciumphase verteilt sind;
30 c) einen Binder, der Kohlenstoff und die Legierung und/oder das Gemisch zu einem festen Material bindet.

Ein mit der Erfindung erzielter Vorteil ist darin zu sehen, dass eine oftmalige reversible Ein- und Auslagerung von Lithium bzw. eine stabilbleibende Kapazität bei Einsatz des



Materials als Elektrodenmaterial, insbesondere für eine negative Elektrode einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, gewährleistet ist. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine Umsetzung von hochreinem Silicium mit zumindest einem Element der

1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium zu einer Legierung oder gegebenenfalls zu einem Gemisch führt, die bzw. das auch bei höheren Strombelastungen bzw. einer Konstantstromzyklisierung bei hohen Kapazitäten bei beispielsweise 50 Zyklen eine im Wesentlichen konstante Kapazität hat.

Überraschenderweise hat sich diesbezüglich in Versuchen auch gezeigt, dass entsprechend günstige Ergebnisse mit Elementen der 2. Hauptgruppe des

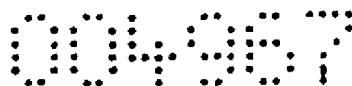
Periodensystems der Elemente als Bestandteil der Legierung bzw. des Gemisches nicht erhalten werden konnten. Gleichwohl können zumindest in geringeren Mengen auch Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente sowie optional weitere metallische Elemente in der Legierung und/oder dem Gemisch vorliegen. Daneben können auch mit der Herstellung des Siliciums verbundene herstellungsbedingte

Verunreinigungen vorliegen, die an sich nicht störend sind.

Wesentlich im Rahmen der Erfindung ist es, dass die Elemente der 1. Hauptgruppe mit dem Silicium eine Legierung bilden und/oder als Gemisch mit Silicium vorliegen. Im Falle eines Gemisches sind die Elemente der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium innerhalb einer Siliciumphase verteilt.

Bevorzugt ist das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium Natrium und/oder Kalium. Silicium, das mit Natrium und/oder Kalium umgesetzt worden ist, führt bei Einsatz in einem erfindungsgemäßen Material zu hohen und bei wiederholter Ein- und Auslagerung von Lithium im Wesentlichen stabilbleibenden Kapazitäten auch bei einer Vielzahl von Zyklen.

Zweckmäßig ist es, dass das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 50 Gew.-% vorliegt, damit die mit dem Silicium assoziierten Wirkungen möglichst vollständig zur Geltung kommen können. Insbesondere kann auch vorgesehen sein, dass das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 40 Gew.-%, bevorzugt weniger als



25 Gew.-%, oder auch weniger als 10 Gew.-% vorliegt. Insgesamt hat sich gezeigt, dass bereits geringe Gehalte an beispielsweise Natrium und/oder Kalium in der Legierung und/oder dem Gemisch ausreichend sind, um hohe und stabilbleibende Kapazitäten bei wiederholter Ein- und Auslagerung von Lithium zu erreichen. Zugleich ist bei geringen

5 Anteilen von beispielsweise Natrium und/oder Kalium in der Legierung und/oder dem Gemisch ein hoher Siliciumgehalt gegeben, was ebenfalls von Vorteil ist. Es empfiehlt sich daher, dass das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des

11 Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als

10 1,0 Gew.-% vorliegt.

Die Legierung und/oder das Gemisch, die bzw. das in der Regel Silicium als Hauptbestandteil enthält, liegt vorzugsweise in der Form von Partikeln vor, was sich einerseits aus der Herstellung ergibt, beispielsweise durch Bedampfen von

15 Siliciumpartikeln, und andererseits eine einfache Weiterverarbeitung mit den übrigen Bestandteilen des erfindungsgemäßen Materials erlaubt. Dabei beträgt eine durchschnittliche Partikelgröße der Partikel mit Vorteil weniger als 500 nm. Besonders bevorzugt ist es aus Sicht der Herstellung einer homogenen Legierung bzw. eines

11 homogenen Gemisches, das die Partikel eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger

20 als 200 nm aufweisen.

Ein Kohlenstoffanteil im erfindungsgemäßen Material kann grundsätzlich beliebig sein und z. B. bis zu 95 Gew.-% betragen. Da es einerseits allerdings nicht erforderlich ist, einen hohen Kohlenstoffanteil vorzusehen, um eine allfällige Volumenänderung anderer

25 Bestandteile des Materials abzapuffern, und andererseits ein Legierungs- und/oder Gemischanteil zwecks hoher elektrochemischer Aktivität möglichst groß sein sollte, ist mit Vorteil vorgesehen, dass ein Kohlenstoffanteil weniger als 40 Gew.-%, bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, insbesondere etwa 5 bis 15 Gew.-%, beträgt.

30 Der Kohlenstoff kann in beliebiger Form eingesetzt werden, wie es an sich aus dem Stand der Technik bekannt ist. Zweckmäßigerweise liegt der Kohlenstoff als (Leit-)Ruß, Grafit oder als sogenannter Hard Carbon vor.



In einem erfindungsgemäßen Material kann auch ein Binderanteil auf relativ geringe Gehalte eingestellt werden. Mit Vorteil beträgt ein Binderanteil weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt etwa 3 bis 13 Gew.-%.

- 5 Besonders bevorzugt ist es, dass der Binder ein Polysaccharid ist. Es hat gezeigt, dass ein Polysaccharid, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose oder gegebenenfalls auch ein anderes Cellulose-Derivat, eine hohe Wechselwirkung mit Siliciumpartikeln, insbesondere unter Ausbildung kovalenter Bindungen, eingehen kann. Dies fördert die Herstellung eines erfindungsgemäßen Materials in fester Form mit geringen
- 10 Binderanteilen und dennoch hoher Stabilität des Materials im Einsatz. Möglich ist auch ein alternativer oder gleichzeitiger Einsatz eines Binders, der üblicherweise in positiven Elektroden solcher Sekundärbatterien eingesetzt wird, z. B. ein Styrol-Butadien-Kautschuk (Styrene-Butadiene-Rubber, SBR).
- 15 Die weitere Aufgabe der Erfindung wird durch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Materials als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Sekundärbatterien gelöst.

Die Aufgabe der Bereitstellung einer Elektrode der eingangs genannten Art, die bei einer reversiblen Ein- und Auslagerung von Lithium über einen längeren Zeitraum eine

20 stabilbleibende Kapazität aufweist, wird gelöst, wenn die Elektrode ein erfindungsgemäßes Material umfasst.

Die Aufgabe der Bereitstellung einer Batterie oder eines Akkumulators mit stabilbleibender Kapazität auch bei wiederholter Ein- und Auslagerung von Lithium wird

25 durch eine Batterie oder einen Akkumulator mit einer erfindungsgemäßen Elektrode gelöst.

Die verfahrensmäßige Aufgabe der Erfindung wird gelöst, wenn ein Verfahren der eingangs genannten Art folgende Schritte umfasst:

- 30 a) Bereitstellung von Kohlenstoff;
- b) Bereitstellung einer Legierung und/oder eines Gemisches aus Silicium mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium und optional zumindest einem weiteren metallischen Element sowie



herstellungsbedingten Verunreinigungen; wobei im Falle eines Gemisches die Elemente innerhalb einer Siliciumphase verteilt sind;

c) Bereitstellung eines Binders, der Kohlenstoff und die Legierung und/oder das Gemisch zu einem festen Material bindet;

- 5 d) Vermengen der gemäß den Schritten a) bis c) bereitgestellten Komponenten und optional thermisches und/oder mechanisches Behandeln, um das Material in fester Form zu bilden.

10 Ein mit einem erfindungsgemäßen Verfahren erzielter Vorteil ist darin zu sehen, dass auf einfache Weise ein Material für eine Elektrode, insbesondere eine negative Elektrode einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, bereitgestellt werden kann, das eine stabile und hohe Kapazität bei wiederholter Ein- und Auslagerung von Lithium erbringt.

Bevorzugt ist vorgesehen, dass Partikel aus Silicium mit einer durchschnittlichen
15 Partikelgröße von weniger als 500 nm mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium behandelt werden, um die Legierung und/oder das Gemisch bereitzustellen. Bevorzugt ist vorgesehen, dass die eingesetzten Partikel eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger als 200 nm aufweisen. Aus Siliciumpartikeln mit geringer durchschnittlicher Partikelgröße lassen sich
20 Legierungen bzw. Gemische erstellen, in welchen die eingebrachten Elemente der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium homogen verteilt vorliegen. Detailliertere Untersuchungen zur Mikrostruktur entsprechender Legierungen und/oder Gemische stehen zwar noch aus, es wird jedoch vermutet, dass sich eine homogene Mikrostruktur auch günstig auf die makroskopisch feststellbaren
25 physikalischen Größen, beispielsweise hohe und stabilbleibende Kapazität bei wiederholter Ein- und Auslagerung von Lithium, günstig auswirkt.

Die Legierung und/oder das Gemisch kann grundsätzlich auf beliebige Weise hergestellt werden. Beispielsweise ist es möglich, von Siliciumpartikeln mit einer durchschnittlichen
30 Partikelgröße von weniger als 500 nm auszugehen und diese Partikel in einem Lösungsmittel mit Natrium und/oder Kalium umzusetzen. Auch ist es möglich, die Elemente der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium bereits bei der Herstellung mit Siliciumpartikeln einzubringen. Bevorzugt ist es jedoch, dass die Legierung und/oder das Gemisch durch Umsetzen von festem Silicium



mit zumindest einem bei Umsetzungstemperatur in flüssiger Form vorliegenden Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium erstellt wird. Die entsprechenden Elemente der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente weisen durchwegs niedrige Schmelzpunkte auf, sodass eine einfache
5 Verfahrensführung möglich ist, die ein Eindiffundieren von Alkalimetallen in feste Siliciumpartikel ermöglicht.

Vorgesehen sein kann auch, dass die Legierung und/oder das Gemisch durch Umsetzen von festem Silicium mit zumindest einem bei Umsetzungstemperatur gasförmig
10 vorliegenden Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium erstellt wird. In diesem Fall werden beispielsweise Siliciumpartikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von weniger als 500 nm für eine bestimmte Zeit einem Alkalidampf ausgesetzt, sodass beispielsweise Natrium und/oder Kalium in die Siliciumpartikel diffundieren und dadurch die Legierung und/oder das Gemisch gebildet
15 wird.

Bevorzugt ist aus genannten Gründen vorgesehen, dass die Legierung und/oder das Gemisch mit einem Anteil des zumindest einen Elementes aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium von weniger als 5 Gew.-%,
20 bevorzugt weniger als 1,0 Gew.-%, erstellt wird.

Des Weiteren ist bevorzugt vorgesehen, dass das Material mit einem Kohlenstoffanteil von weniger als 40 Gew.-%, bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, insbesondere etwa 5 bis 15 Gew.-% erstellt wird, da ein Kohlenstoffanteil ohne nachteilige Wirkungen gering
25 gehalten werden kann. Grundsätzlich kann aber ein Kohlenstoffanteil beliebig sein und z. B. bis zu 95 Gew.-% betragen.

Als Binder wird mit Vorteil ein Polysaccharid, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose, eingesetzt. Dabei wird ein Binderanteil mit Vorteil auf
30 weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt etwa 3 bis 13 Gew.-%, eingestellt. Ein Polysaccharid bietet als Binder im Zusammenhang mit Siliciumpartikeln mehrere Vorteile. Zum einen können starke Wechselwirkungen, insbesondere kovalente Bindungen, zwischen dem Polysaccharid und einzelnen Siliciumpartikeln ausgebildet werden, was in Bezug auf eine mechanische Stabilität des erstellten Materials günstig ist. Zum anderen kann ein Anteil



des Binders relativ gering gehalten werden, wodurch wiederum ein Anteil der elektrochemisch aktiven Legierung bzw. des Gemisches höher sein kann. Darüber hinaus kann eine Verarbeitung der bereitgestellten Komponenten auch in wässriger Phase erfolgen, was eine einfache Verfahrensführung erlaubt. Möglich ist auch ein alternativer oder gleichzeitiger Einsatz eines Binders, der üblicherweise in positiven Elektroden solcher Sekundärbatterien eingesetzt wird, z. B. ein Styrol-Butadien-Kautschuk (Styrene-Butadiene-Rubber, SBR).

Entsprechend den verfahrensmöglichen Vorteilen umfasst ein Verfahren zur Herstellung einer Batterie oder eines Akkumulators bevorzugt ein erfindungsgemäßes Verfahren.

Weitere Merkmale, Vorteile und Wirkungen der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgend dargestellten Ausführungsbeispielen. In den Zeichnungen, auf welche dabei Bezug genommen wird, zeigen:

15

Fig. 1 eine Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme von Siliciumpartikeln;

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines als Binder eingesetzten Polysaccharids mit Siliciumpartikeln;

Fig. 3 ein Diagramm betreffend eine Konstantstromzyklisierung mit einer Elektrode mit Siliciumpartikeln;

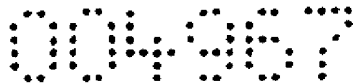
Fig. 4 ein Diagramm betreffend eine Konstantstromzyklisierung mit einer Elektrode mit einem erfindungsgemäßen Material;

Fig. 5 ein Zyklovoltammogramm mit einer Elektrode mit Siliciumpartikeln;

Fig. 6 ein Zyklovoltammogramm mit einer Elektrode mit einem erfindungsgemäßen Material.

1. Herstellung von elektroaktivem Material

Für die Herstellung von elektroaktiven Materialien für negative Elektroden wurden Siliciumpulver eingesetzt, die Partikel mit einer geringen durchschnittlichen Partikelgröße von weniger als 500 nm aufweisen. Derartige Pulver wurden von der Anmelderin der WO 2005/096414 A2 bezogen. Die eingesetzten Siliciumpulver wurden vor der Verwendung in Argon gelagert, sodass eine Bildung von SiO_2 verhindert werden konnte. Es wurden jedoch bewusst auch Siliciumpulver verwendet, die vor einem Einsatz an Luft gelagert wurden.



Alle Elemente der 1. Hauptgruppe sowie alternative Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente wurden in handelsüblicher Form eingesetzt.

1.1. Arbeitsschritte mit flüssigen Alkalimetallen

- 5 Zur Erstellung von elektroaktivem Material durch Umsetzung von Siliciumpulver mit flüssigem Alkalimetall wurde aus dem Siliciumpulver an Luft ein Pellet gepresst. Auf dieses Pellet wurden anteilig rund 10 Gew.-% einer flüssigen Natrium-Kalium-Legierung mit einer Pipette getropft. Anschließend wurde das Pellet in einen Hochtemperatur-Glasrohrföfen überföhrt und nach einer dreimaligen Argonspülung zur Einstellung einer
- 10 Schutzgasatmosphäre bei einer Temperatur von 800 °C für 24 Stunden wärmebehandelt. Anschließend wurde der Ofen abgeköhlt und das Pellet in einem Achat-Mörser so fein wie möglich zermahlen, um in weiterer Folge Pulver für eine Elektrodenpräparation zur Verfügung zu haben.

1.2. Arbeitsschritte mit festen Alkalimetallen

- Eingesetztes Alkalimetall wurde mechanisch soweit möglich zerkleinert, sofern es nicht ohnedies als Pulver bezogen wurde. Anteilig rund 10 Gew.-% oder weniger des Alkalimetalls wurden in einer Schutzatmosphäre aus Argon in ein Wägeschiffchen eingewogen und mit der ergänzenden Menge an Siliciumpulver durch Schütteln
- 20 vermischt. Aus dieser Silicium-Alkalimetall-Mischung wurde ein Pellet gepresst, das in einen Hochtemperatur-Glasrohrföfen überföhrt wurde. Anschließend erfolgte eine dreimalige Argonspülung zum Zwecke der Einstellung einer Schutzgasatmosphäre. Danach wurde das Pellet für zwei bis drei Tage einer Wärmebehandlung im Bereich des Schmelzpunktes des Alkalimetalls unterworfen. Dabei wurde sowohl mit geschmolzenem
- 25 als auch mit unter dem Schmelzpunkt verbleibendem Alkalimetall gearbeitet, wobei im zweiten Fall nur ein geringer Teil zum Dampfdruck beitrug. Nach Abköhlen des Ofens wurde das Pellet in einem Achat-Mörser so fein wie möglich zermahlen, um in weiterer Folge Pulver für eine Elektrodenpräparation zur Verfügung zu haben.

1.3. Arbeitsschritte mit gasförmigen Alkalimetallen

Ein in Stücken vorliegendes Alkalimetall wurde mit einem Messer zerkleinert, soweit erforderlich. Anteilig rund 10 Gew.-% Natrium oder ein anderes Alkalimetall mit Ausnahme von Lithium wurden in eine kleine Quarzglas-Eprouvette eingewogen. In einen luftdichten Gaskolben (Volumen ca. 200 ml) wurde die ergänzende Menge an Siliciumpulver

004957

11

eingewogen und die zuvor mit Natrium oder einem anderen Alkalimetall befüllte Eprouvette ebenfalls in den Glaskolben gestellt. Anschließend wurde die Probe in einer Trockenpistole (Glass Oven B580 der Firma Büchi) für 24 Stunden bei einer Temperatur von 300 °C wärmebehandelt. Dies erfolgte, nach einer Spülung mit Argon, unter Vakuum, um eine geeignete Atmosphäre im Glaskolben sicherzustellen. Nach Abkühlen der Trockenpistole wurde das so behandelte Pulver direkt für eine Elektrodenpräparation an Luft verwendet.

1.4. Arbeitsschritte mit Erdalkalimetallen

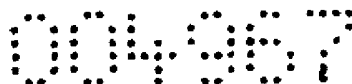
Für eine Präparation mit Erdalkalimetallen wurden die vorstehenden Arbeitsschritte analog angewendet.

2. Elektrodenpräparation

Für die Herstellung von 1 g Elektrodenmaterial für eine negative Elektrode einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie wurden typischerweise 75 bis 85 Gew.-% Aktivmaterial bzw. Material wie vorstehend beschrieben eingesetzt. Des Weiteren wurden zur Herstellung des Materials etwa 10 bis 14 Gew.-% Leitruß (kommerziell erhältlich als Super P der Firma Timcal) und 6 bis 10 Gew.-% Binder (beispielsweise Natriumcarboxymethylcellulose der Firma Wolff Cellulosis GmbH & Co. KG) eingesetzt. Als Lösungsmittel diente entionisiertes Wasser. Weiter wurden dem Ansatz zwei Tropfen eines Tensids beigefügt, um eine bessere Verteilung der einzelnen Komponenten zu gewährleisten. Ein derartiger Ansatz wurde rund 12 Stunden mittels Magnetrührer gerührt. Danach wurde die Aufschlämmung mithilfe einer Handrakel auf eine Kupferfolie gerakelt (Nassfilmdicke: 105 µm). Die gerakelten Folien wurden in einem Trockenstrang für ca. vier Stunden bei 50 °C getrocknet. Anschließend wurden mittels eines Lochs Eisens Elektroden ausgestanzt.

3. Konstantstromzyklisierungen/Zyklovoltammetrie

Die wie zuvor beschrieben hergestellten Elektroden wurden durch Konstantstromzyklisierungen und Zyklovoltammetrie im Vergleich mit bekannten Materialien getestet. Als Testzellen für die zykvoltammetrischen Messungen und Konstantstromzyklisierungen diente eine Swagelok®-Zelle mit folgender Elektrodenanordnung:



Arbeitselektrode: Silicium, modifiziert wie beschrieben (Durchmesser 12 mm)

Gegenelektrode: Lithium-Metall (Durchmesser 12 mm)

Referenzelektrode: Lithium-Metall (rund 3 x 3 mm)

Elektrolyt: 120 µm Ethylencarbonat/Diethylencarbonat im Volumenverhältnis 3:7, 1 M

5 LiPF₆, 2 Gew.-% Vinylencarbonat

Separator: Freudenberg-Vlies FS2190, 6-lagig (Polypropylen, 230 µm, Durchmesser 12 mm), bei Zyklisierung zusätzlich 1 x Celgard 2400 (Polypropylen, 25 µm, Durchmesser 13 mm)

10 Die Konstantstromzyklisierungen erfolgten in der Art, dass an einer Arbeitselektrode ein konstanter Strom angelegt wurde; dabei wird ein Potenzial der Elektrode in Bezug auf die Referenzelektrode als Funktion der Zeit gemessen. Die Zyklisierungsbedingungen zur Untersuchung einzelner Elektroden waren:

15 1. Formierung mit 0,1 C bis 0,1 V vs. Li/Li⁺

2. eine Stunde Konstantspannungsladen

3. Entladen mit 0,1 C bis 1 V vs. Li/Li⁺

4. 0,5 C Laden bis 0,1 V vs. Li/Li⁺

5. eine Stunde Konstantspannungsladen

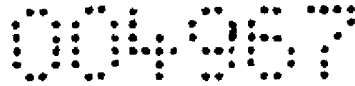
20 6. 0,5 C Entladen bis 1 V vs. Li/Li⁺

Die Zyklisierungsschritte 4 bis 6 wurden 49 Mal wiederholt.

4. Messergebnisse

25 In Fig. 1 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von eingesetzten Siliciumpartikeln gezeigt. Wie ersichtlich sind die eingesetzten Siliciumpartikel, die anschließend mit Natrium und/oder Kalium sowie zum Vergleichszweck weiteren Metallen behandelt wurden, mit einer geringen durchschnittlichen Partikelgröße ausgebildet, die deutlich unter 500 nm liegt. Aus diesen Partikeln wurde nach Behandlung wie

30 beschrieben ein Material für eine negative Elektrode einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie hergestellt, wobei als Binder Natriumcarboxymethylcellulose eingesetzt wurde. Dieser Binder ist insofern vorteilhaft, als wie in Fig. 2 dargestellt starke Wechselwirkungen zwischen dem Binder und den einzelnen Siliciumpartikeln gegeben sind. Insbesondere können kovalente Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen.

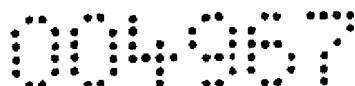


In Fig. 3 ist ein Diagramm betreffend eine Konstantstromzyklisierung dargestellt, wobei die eingesetzte negative Elektrode auf Basis von Siliciumpartikeln gemäß Fig. 1 hergestellt wurde, die Siliciumpartikel wurden jedoch nicht gesondert mit einem Alkalimetall mit Ausnahme von Lithium, beispielsweise Natrium und/oder Kalium 5 behandelt. Wie in Fig. 3 ersichtlich ist, ist bei entsprechender Strombelastung der Elektrode bei mehreren Zyklen ein starker, reproduzierbarer Kapazitätsabfall gegeben. Demgegenüber ist ein derartiger Kapazitätsabfall bei einer Ausbildung einer Elektrode mit einem erfindungsgemäßen Material nicht gegeben, was in Fig. 4 anhand eines Diagrammes veranschaulicht ist. Ein entsprechender Kapazitätsabfall kann in diesem Fall 10 bei mehrfacher Zyklisierung, beispielsweise 50 Zyklen nicht beobachtet werden, was für eine reversible Ein- und Auslagerung von Lithium bei stabilbleibender Kapazität spricht.

Ähnliche Ergebnisse wurden für verschiedene Qualitäten der eingesetzten Siliciumpartikel und verschiedene Alkalimetalle (mit Ausnahme von Lithium) erhalten, was in der 16 nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt ist. Dabei wurde im Rahmen von Versuchen überraschenderweise auch gefunden, dass Materialien, bei welchen zur Behandlung der Siliciumpartikel Erdalkalimetalle anstelle der Alkalimetalle eingesetzt wurden, die entsprechenden Wirkungen nicht zeigten.

20 Tabelle 1 – In Halbzellen gemessene Kapazitäten (Mittelwert Zyklus 30 bis 40)

Material/Lagerung	Kapazität ursprünglich (mAh/g)	Element	Kapazität behandelt (mAh/g)
Degussa Si/Schutzgasatmosphäre	ca. 200	NaK	ca. 900
Degussa Si/Schutzgasatmosphäre	ca. 200	Na	ca. 2000
Degussa Si/Schutzgasatmosphäre	ca. 200	Ca	ca. 100
Degussa Si/Schutzgasatmosphäre	ca. 200	Mg	ca. 100
Degussa Si/Luftlagerung	ca. 400	Na	ca. 1500
Degussa Si/Luftlagerung	ca. 400	NaK	ca. 150



Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass optimale Mengen der Alkalimetalle wie Natrium und/oder Kalium im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 1,5 Gew.-%, liegen. Bereits diese geringen Mengen der Alkalimetalle reichen aus, um die gewünschten Wirkungen zu erreichen.

5

In weiteren Versuchen wurden Elektroden mit Siliciumpartikeln gemäß Fig. 1, jedoch unbehandelt, und im Vergleich dazu Elektroden mit Siliciumpartikeln gemäß Fig. 1, jedoch mit Natriumdampf behandelt, untersucht. Dabei zeigte sich bei der Auswertung der entsprechenden Zyklovoltammogramme, die in Fig. 5 bzw. 6 dargestellt sind, dass sowohl eine Effizienz als auch eine spezifische Entladekapazität bei Elektroden mit einem erfindungsgemäßen Material deutlich höher waren. Die Auswertung der Zyklovoltammogramme belegt somit eine wesentlich bessere Effizienz und höhere Kapazität der mit einem erfindungsgemäßen Material hergestellten Elektroden, was auch aus den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 hervorgeht.

10

Tabelle 2 – Auswertung des Zyklovoltammogramms in Fig. 5

Zyklus Nr.	Spezifische Ladekapazität (mAh*g ⁻¹)	Spezifische Entladekapazität (mAh*g ⁻¹)	Effizienz (%)
1	2249,32	1327,19	59
2	1079,92	841,53	78
3	660,52	525,96	80

Tabelle 3 – Auswertung des Zyklovoltammogramms in Fig. 6

Zyklus Nr.	Spezifische Ladekapazität (mAh*g ⁻¹)	Spezifische Entladekapazität (mAh*g ⁻¹)	Effizienz (%)
1	2974,35	2662,66	90
2	2825,32	2738,96	97
3	2804,55	2713,64	97

Darüber hinaus lässt sich durch einen direkten Vergleich der einzelnen Zyklen auch ableiten, dass Elektroden mit einem erfindungsgemäßen Material eine bessere Kinetik aufweisen.

20



Patentansprüche

1. Material für eine Batterie oder einen Akkumulator, insbesondere für eine negative Elektrode eines Akkumulators, beispielsweise einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie,
5 umfassend oder bestehend aus:
 - a) Kohlenstoff;
 - b) einer Legierung und/oder einem Gemisch aus Silicium mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium und optional zumindest einem weiteren metallischen Element sowie herstellungsbedingten
10 Verunreinigungen, wobei im Falle eines Gemisches die Elemente innerhalb einer Siliciumphase verteilt sind;
 - c) einen Binder, der Kohlenstoff und die Legierung und/oder das Gemisch zu einem festen Material bindet.
- 15 2. Material nach Anspruch 1, wobei das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium Natrium und/oder Kalium ist.
3. Material nach Anspruch 1 oder 2, wobei das zumindest eine Element aus der
20 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 50 Gew.-% vorliegt.
4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das zumindest eine Element aus der
25 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 40 Gew.-% vorliegt.
5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das zumindest eine Element aus der
1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 25 Gew.-% vorliegt.
30
6. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das zumindest eine Element aus der
1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 10 Gew.-% vorliegt.



7. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 5 Gew.-% vorliegt.
- 5 8. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 1,0 Gew.-% vorliegt.
11. 9. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Legierung und/oder das 10 Gemisch in Form von Partikeln vorliegt.
10. Material nach Anspruch 9, wobei die Partikel eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger als 500 nm aufweisen.
- 15 11. Material nach Anspruch 9 oder 10, wobei die Partikel eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger als 200 nm aufweisen.
12. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei ein Kohlenstoffanteil bis zu 95 Gew.-%, z. B. weniger als 40 Gew.-%, bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, insbesondere etwa 5 bis 15 Gew.-%, beträgt.
- 20 13. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Kohlenstoff als Grafit oder in einer von einer Grafitstruktur abweichenden Form, z. B. Ruß oder Hard Carbon, vorliegt.
- 25 14. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei ein Binderanteil weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt etwa 3 bis 13 Gew.-%, beträgt.
15. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei der Binder ein Polysaccharid und/oder ein Styrol-Butadien-Kautschuk ist.
- 30 16. Material nach Anspruch 15, wobei der Binder Natriumcarboxymethylcellulose umfasst oder aus dieser besteht.



17. Verwendung eines Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Sekundärbatterien.
18. Elektrode, insbesondere negative Elektrode einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie,
5 umfassend ein Material nach einem der Ansprüche 1 bis 16.
19. Batterie oder Akkumulator, umfassend eine Elektrode mit einem Material nach einem der Ansprüche 1 bis 16.
- 10 20. Verfahren zur Herstellung eines Materials, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 16, für eine Batterie oder einen Akkumulator, insbesondere für eine negative Elektrode eines Akkumulators, beispielsweise einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, umfassend folgende Schritte:
- a) Bereitstellung von Kohlenstoff;
 - 15 b) Bereitstellung einer Legierung und/oder eines Gemisches aus Silicium mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium und optional zumindest einem weiteren metallischen Element sowie herstellungsbedingten Verunreinigungen, wobei im Falle eines Gemisches die Elemente innerhalb einer Siliciumphase verteilt sind;
 - 20 c) Bereitstellung eines Binders, der Kohlenstoff und die Legierung und/oder das Gemisch zu einem festen Material bindet;
 - d) Vermengen der gemäß den Schritten a) bis c) bereitgestellten Komponenten und optional thermisches und/oder mechanisches Behandeln, um das Material in fester Form zu bilden.
- 25 21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei Partikel aus Silicium mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von weniger als 500 nm mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium behandelt werden, um die Legierung und/oder das Gemisch bereitzustellen.
- 30 22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, wobei Partikel aus Silicium mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von weniger als 200 nm mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme vom Lithium behandelt werden, um die Legierung und/oder das Gemisch bereitzustellen.



23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei die Legierung und/oder das Gemisch durch Umsetzen von festem Silicium mit zumindest einem bei Umsetzungstemperatur in flüssiger Form vorliegenden Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme vom Lithium erstellt wird.

5

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei die Legierung und/oder das Gemisch durch Umsetzen von festem Silicium mit zumindest einem bei Umsetzungstemperatur gasförmig vorliegenden Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme vom Lithium erstellt wird.

11

10

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei als gasförmiges Element Natrium und/oder Kalium eingesetzt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 25, wobei die Legierung und/oder das Gemisch mit einem Anteil des zumindest einen Elementes aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium von weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1,0 Gew.-%, erstellt wird.

15

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 26, wobei das Material mit einem Kohlenstoffanteil von bis zu 95 Gew.-%, z. B. weniger als 40 Gew.-%, bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, insbesondere etwa 5 bis 15 Gew.-%, erstellt wird.

10

20

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 27, wobei als Binder ein Polysaccharid und/oder ein Styrol-Butadien-Kautschuk, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose, eingesetzt wird.

25

29. Verfahren nach Anspruch 28, wobei ein Binderanteil auf weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt etwa 3 bis 13 Gew.-%, eingestellt wird.

30

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29, wobei Schritt d) in wässriger Phase durchgeführt wird.

31. Verfahren zur Herstellung einer Batterie oder eines Akkumulators, umfassend ein Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 30.

004987

1/4



Fig. 1

004967

2/4

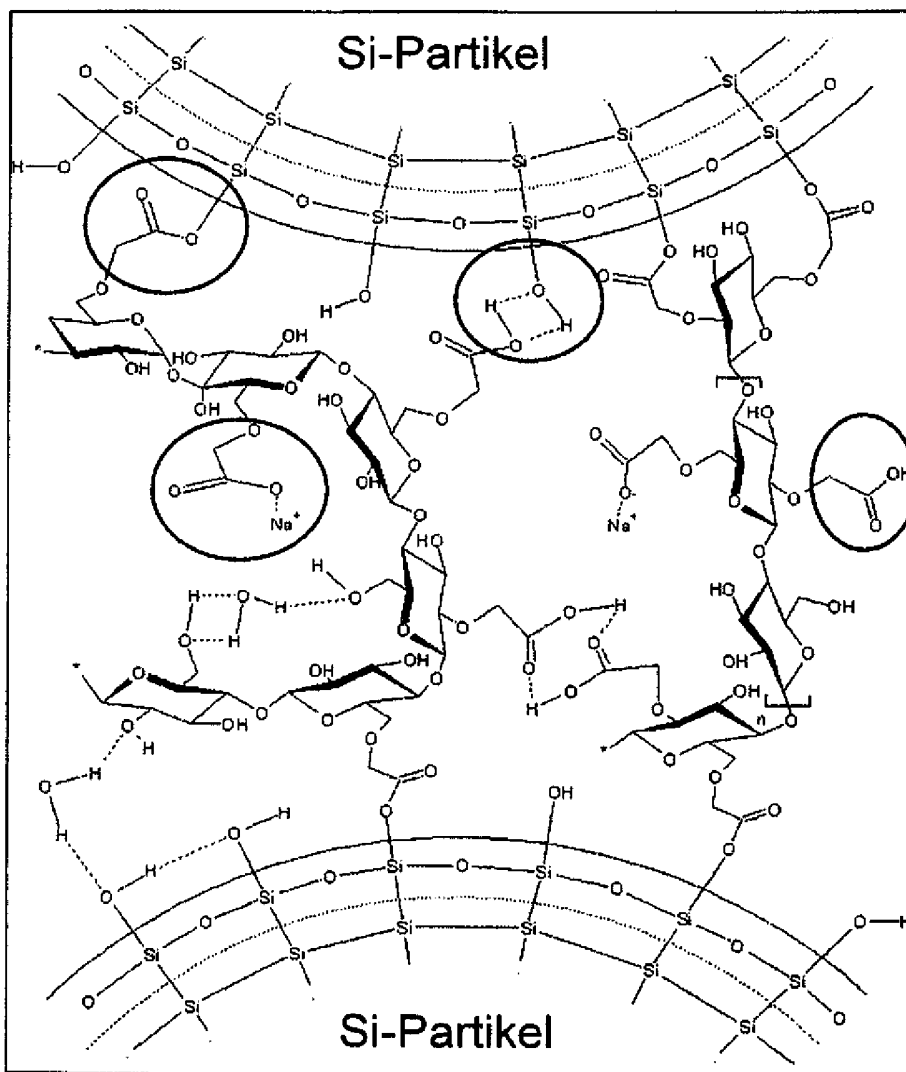


Fig. 2

004957

3/4

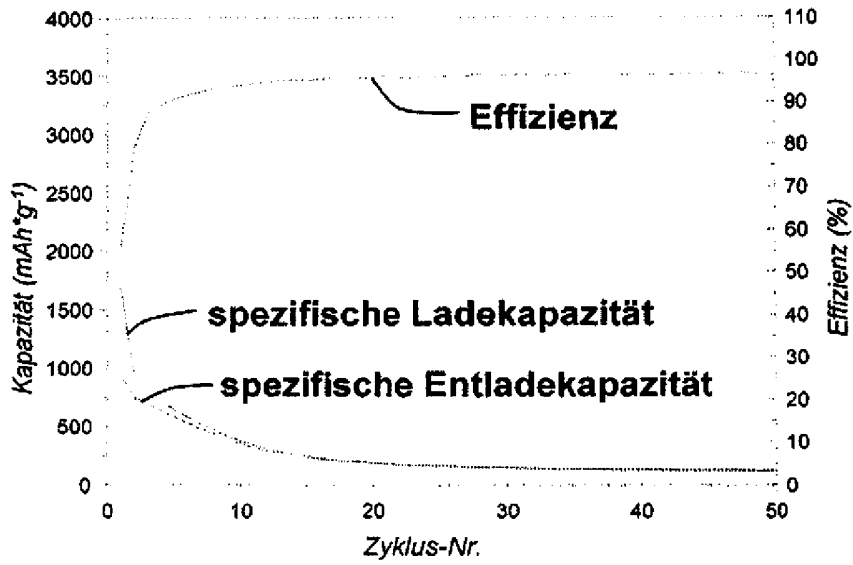


Fig. 3

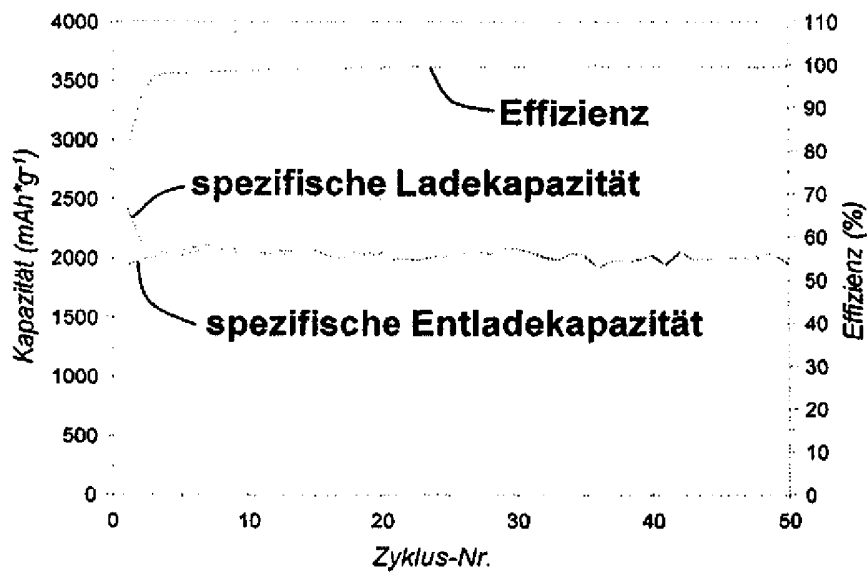


Fig. 4

004957

4/4

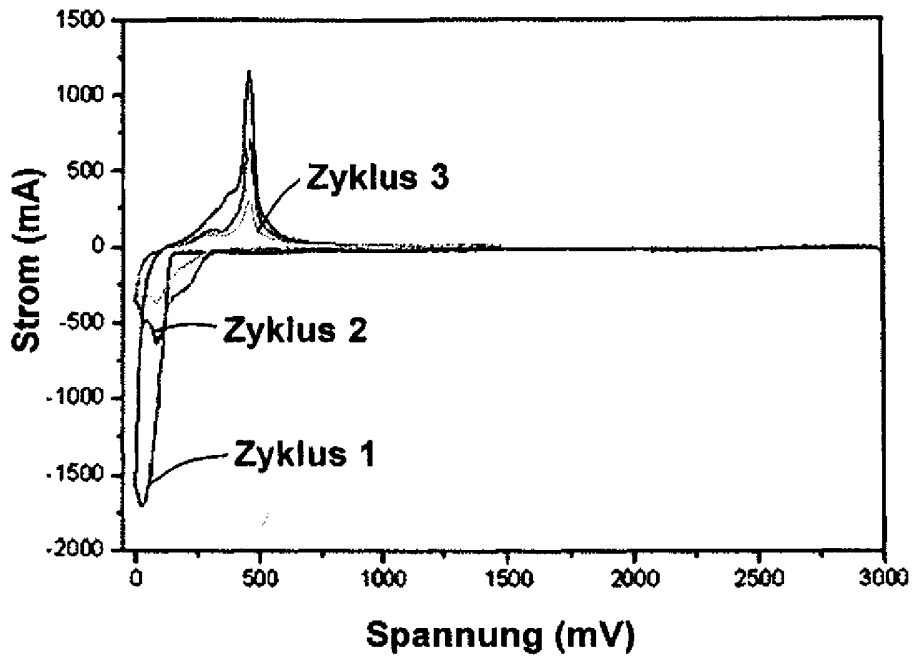


Fig. 5

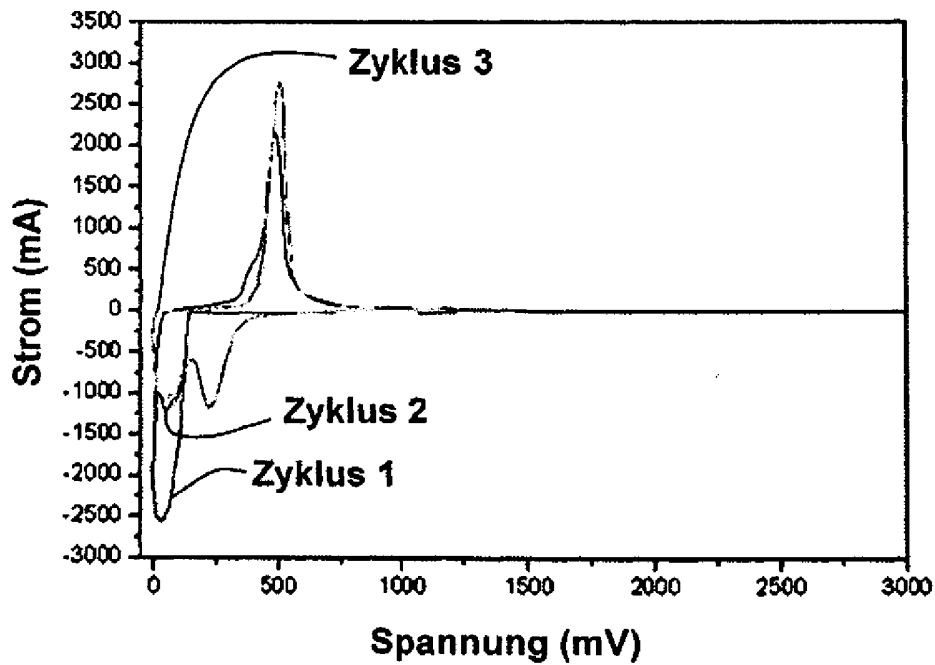


Fig. 6

**Patentansprüche**

1. Material für eine Batterie oder einen Akkumulator, insbesondere für eine negative Elektrode eines Akkumulators, beispielsweise einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie,
5 umfassend oder bestehend aus:
a) Kohlenstoff;
b) einer Legierung und/oder einem Gemisch aus Silicium mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium und mit herstellungsbedingten Verunreinigungen, wobei im Falle eines Gemisches die
10 Elemente innerhalb einer Siliciumphase verteilt sind;
c) einen Binder, der Kohlenstoff und die Legierung und/oder das Gemisch zu einem festen Material bindet.
2. Material nach Anspruch 1, wobei das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium Natrium und/oder Kalium
15 ist.
3. Material nach Anspruch 1 oder 2, wobei das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der
20 Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 50 Gew.-% vorliegt.
4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der
Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 40 Gew.-% vorliegt.
25
5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der
Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 25 Gew.-% vorliegt.
- 30 6. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der
Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 10 Gew.-% vorliegt.

7. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 5 Gew.-% vorliegt.
- 5 8. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das zumindest eine Element aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium in der Legierung und/oder dem Gemisch in einem Anteil von weniger als 1,0 Gew.-% vorliegt.
9. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Legierung und/oder das
10 Gemisch in Form von Partikeln vorliegt.
10. Material nach Anspruch 9, wobei die Partikel eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger als 500 nm aufweisen.
- 15 11. Material nach Anspruch 9 oder 10, wobei die Partikel eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger als 200 nm aufweisen.
12. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei ein Kohlenstoffanteil bis zu 95 Gew.-%, z. B. weniger als 40 Gew.-%, bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, insbesondere
20 etwa 5 bis 15 Gew.-%, beträgt.
13. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Kohlenstoff als Grafit oder in einer von einer Grafitstruktur abweichenden Form, z. B. Ruß oder Hard Carbon, vorliegt.
- 25 14. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei ein Binderanteil weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt etwa 3 bis 13 Gew.-%, beträgt.
15. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei der Binder ein Polysaccharid und/oder ein Styrol-Butadien-Kautschuk ist.
30
16. Material nach Anspruch 15, wobei der Binder Natriumcarboxymethylcellulose umfasst oder aus dieser besteht.



17. Verwendung eines Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Sekundärbatterien.
18. Elektrode, insbesondere negative Elektrode einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie,
5 umfassend ein Material nach einem der Ansprüche 1 bis 16.
19. Batterie oder Akkumulator, umfassend eine Elektrode mit einem Material nach einem der Ansprüche 1 bis 16.
- 10 20. Verfahren zur Herstellung eines Materials, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 16, für eine Batterie oder einen Akkumulator, insbesondere für eine negative Elektrode eines Akkumulators, beispielsweise einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, umfassend folgende Schritte:
- a) Bereitstellung von Kohlenstoff;
 - 15 b) Bereitstellung einer Legierung und/oder eines Gemisches aus Silicium mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium und mit herstellungsbedingten Verunreinigungen, wobei im Falle eines Gemisches die Elemente innerhalb einer Siliciumphase verteilt sind;
 - c) Bereitstellung eines Binders, der Kohlenstoff und die Legierung und/oder das Gemisch
20 zu einem festen Material bindet;
 - d) Vermengen der gemäß den Schritten a) bis c) bereitgestellten Komponenten und optional thermisches und/oder mechanisches Behandeln, um das Material in fester Form zu bilden.
- 25 21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei Partikel aus Silicium mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von weniger als 500 nm mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium behandelt werden, um die Legierung und/oder das Gemisch bereitzustellen.
- 30 22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, wobei Partikel aus Silicium mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von weniger als 200 nm mit zumindest einem Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme vom Lithium behandelt werden, um die Legierung und/oder das Gemisch bereitzustellen.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei die Legierung und/oder das Gemisch durch Umsetzen von festem Silicium mit zumindest einem bei Umsetzungstemperatur in flüssiger Form vorliegenden Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme vom Lithium erstellt wird.

5

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei die Legierung und/oder das Gemisch durch Umsetzen von festem Silicium mit zumindest einem bei Umsetzungstemperatur gasförmig vorliegenden Element der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme vom Lithium erstellt wird.

10

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei als gasförmiges Element Natrium und/oder Kalium eingesetzt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 25, wobei die Legierung und/oder das Gemisch mit einem Anteil des zumindest einen Elementes aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit Ausnahme von Lithium von weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1,0 Gew.-%, erstellt wird.

15

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 26, wobei das Material mit einem Kohlenstoffanteil von bis zu 95 Gew.-%, z. B. weniger als 40 Gew.-%, bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, insbesondere etwa 5 bis 15 Gew.-%, erstellt wird.

20

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 27, wobei als Binder ein Polysaccharid und/oder ein Styrol-Butadien-Kautschuk, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose, eingesetzt wird.

25

29. Verfahren nach Anspruch 28, wobei ein Binderanteil auf weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt etwa 3 bis 13 Gew.-%, eingestellt wird.

30

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29, wobei Schritt d) in wässriger Phase durchgeführt wird.

31. Verfahren zur Herstellung einer Batterie oder eines Akkumulators, umfassend ein Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 30.

Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC ⁶ : H01M 4/134 (2010.01); H01M 4/1395 (2010.01); H01M 10/052 (2010.01)				
Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß ECLA: H01M 4/134, H01M 4/1395, H01M 10/052				
Recherchiertes Prüfobjekt (Klassifikation): H01M				
Konsultierte Online-Datenbank: Epodoc, WPI, TXT				
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 11. Mai 2010 eingereichten Ansprüchen 1-31 erstellt.				
Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch		
E,X	EP 2246922 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD) 3. November 2010 (03.11.2010) <i>[0009]-[0021], [0030]-[0032], Beispiel 1</i>	1, 3-19		
A	WO 2006/073427 A2 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 13. Juli 2006 (13.07.2006) <i>Gesamtes Dokument</i>	1-31		
A	US 2009011333 A1 (WAKITA S. et al.) 8. Jänner 2009 (08.01.2009) <i>Gesamtes Dokument</i>	1-31		
Datum der Beendigung der Recherche: 29. April 2011		<input type="checkbox"/> Fortsetzung siehe Folgeblatt		
		Prüfer(in): Dr. WIEDERMANN		
¹ Kategorien der angeführten Dokumente: <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="vertical-align: top; width: 50%;"> <p>X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.</p> <p>Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.</p> </td> <td style="vertical-align: top; width: 50%;"> <p>A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.</p> <p>P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde.</p> <p>E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).</p> <p>& Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.</p> </td> </tr> </table>			<p>X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.</p> <p>Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.</p>	<p>A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.</p> <p>P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde.</p> <p>E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).</p> <p>& Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.</p>
<p>X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.</p> <p>Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.</p>	<p>A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.</p> <p>P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde.</p> <p>E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).</p> <p>& Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.</p>			