



(10) **DE 10 2016 203 324 A1** 2017.09.07

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 203 324.7**

(22) Anmeldetag: **01.03.2016**

(43) Offenlegungstag: **07.09.2017**

(51) Int Cl.: **C01B 32/956** (2017.01)

C01B 33/02 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

C01B 32/05 (2017.01)

(71) Anmelder:
Evonik Degussa GmbH, 45128 Essen, DE

(72) Erfinder:
**Lyubina, Julia, Dr., 63457 Hanau, DE; Kröll,
Michael, Dr., 63589 Linsengericht, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Silicium-Kohlenstoff-Komposites**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulvers, bei dem man

a) einen Gasstrom A enthaltend wenigstens eine Ausgangsverbindung des Siliciums ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiH_4 , Si_2H_6 und Si_3H_8 , und

b) einen Gasstrom B enthaltend wenigstens eine Ausgangsverbindung des Kohlenstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methan, Ethan, Propan, Äthylen und Acetylen,

in einem Heißwandreaktor bei einer Temperatur von weniger als 900°C , zur Reaktion bringt, das Reaktionsgemisch abkühlt oder abkühlen lässt und das pulverförmige Reaktionsprodukt von gasförmigen Stoffen abtrennt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Silicium-Kohlenstoff-Komposites, ein spezielles Komposit, sowie dessen Verwendung als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien.

[0002] Silicium-Komposite haben großes Potential als Anodenmaterial in Lithiumionenbatterien. Aufgrund der großen Volumenänderung des Siliciums beim wiederholten Laden/Entladen sind diese Silicium-Komposite als Anodenmaterial nicht brauchbar.

[0003] Es wurden daher intensive Anstrengungen unternommen die Zyklenstabilität durch Verwendung von Kompositen von Silicium-Graphit, Graphen-Nanosilicium, Silicium-Kohlenstoff-Nanoröhrchen, Silicium-Kohlenstoff-Nanodrähte, Silicium umhüllter Kohlenstoff und Kohlenstoff umhülltes Silicium zu verbessern. Methoden zur Herstellung dieser Komposite sind beispielsweise Pyrolyse, Vermahlung oder CVD-Prozesse. (Zhang et al., Nanoscale, 5 (2013) 5384 und Kasavajjula et al., Journal Power Sources 163 (2007) 1003).

[0004] Magasinki et al., Nat. Mater. 9 (2010) 353, beschreiben die Herstellung eines Silicium-Kohlenstoff-Komposites ausgehend von Monosilan und Propen in einem Zweistufen-CVD-Prozess. In einem ersten Schritt wird Silicium auf einem Träger aufgebracht, indem man im Vakuum ein SiH_4/He -Gemisch bei 700°C in einen Rohrreaktor einbringt. Nachfolgend wird auf dieses Silicium Kohlenstoff aufgebracht, indem man unter den oben genannten Bedingungen Propen in den Rohrreaktor einbringt.

[0005] In WO 2011/006698 wird ein Verfahren zur Herstellung eines nanostrukturierten Silicium-Kohlenstoff-Komposites offenbart, bei dem zu einem kohlenstoffhaltigen Gemisch, welches durch Reaktion einer hydroxyaromatischen Verbindung mit einem Aldehyden hergestellt wird, ein submikrones Siliciumpulver gibt und das Gemisch bei 500 bis 1200°C carbonisiert.

[0006] Eine weitere Variante ist nach Wang et al., Electrochem. Commun. 6 (2004), 689, die Zugabe von nanokristallinem Siliciumpulver zu einer gelierenden Resorcin/Formaldehyd-Mischung, die für 10 Stunden bei 85°C aushärtet. Diese Mischung ist ein kompakter Block, der bei 650°C zu einem Silicium-Kohlenstoff-Komposit mit 40 % Kohlenstoff umgesetzt wird.

[0007] In EP-A-2782167 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Si/C-Komposites offenbart, bei dem Silicium und Lignin bei wenigstens 400°C in einer inerten Gasatmosphäre zur Reaktion gebracht werden.

[0008] In US 2009029256 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Si / Kohlenstoff-Komposites offenbart, bei dem man eine Mischung aus Erdalkalimetall und der Kieselsäure / Kohlenstoff-Komposit in einer inerten Atmosphäre erhitzt.

[0009] Die im Stand der Technik bekannten Verfahren sind oft mehrstufig und durch die Wahl der Einsatzstoffe nur zur Herstellung labortypischer Mengen geeignet. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein Verfahren bereitzustellen, welches in einer Reaktionsstufe unter Verwendung großtechnisch verfügbarer Einsatzstoffe die Herstellung eines Anodenmaterials auf Basis von Silizium und Kohlenstoff ermöglicht.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulvers, bei dem man

- a) einen Gasstrom A enthaltend wenigstens eine Ausgangsverbindung des Siliciums ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiH_4 , Si_2H_6 und Si_3H_8 , und
- b) einen Gasstrom B enthaltend wenigstens eine Ausgangsverbindung des Kohlenstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methan, Ethan, Propan, Äthylen und Acetylen,

in einem Heißwandreaktor, bevorzugt in einem rohrförmigen Heißwandreaktor, bei einer Temperatur von weniger als 900°C , bevorzugt $400\text{--}750^\circ\text{C}$, zur Reaktion bringt, das Reaktionsgemisch abkühlt oder abkühlen lässt und das pulverförmige Reaktionsprodukt von gasförmigen Stoffen abtrennt.

[0011] Als Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulver wird ein Pulver bezeichnet, welches mindestens eine überwiegend Silicium enthaltende Phase und mindestens eine überwiegend Kohlenstoff enthaltende Phase umfasst.

[0012] Dabei kann man den Gasstrom A und der Gasstrom B zeitgleich, getrennt voneinander oder als ein Gemisch von Gasstrom A und Gasstrom B, in den Heißwandreaktor einbringen.

[0013] Dabei kann es auch vorteilhaft sein den Gasstrom B zu einem späteren Zeitpunkt als den Gasstrom A in den Heißwandreaktor einzubringen.

[0014] Das Verhältnis Silicium-Ausgangsverbindung/Kohlenstoff-Ausgangsverbindung wird bevorzugt so gewählt, dass der Volumenanteil Si/C im Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulver 30:1 – 1:30, besonders bevorzugt 20:1 – 1:1, beträgt.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren liefert die besten Ergebnisse, wenn die Ausgangsverbindung des Siliciums SiH_4 und die Ausgangsverbindung des Kohlenstoffes Acetylen ist.

[0016] Die Ausgangsverbindungen können auch als Gemisch mit inerten Gasen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Argon und Helium, in den Heißwandreaktor eingebracht werden.

[0017] Der Heißwandreaktor ist vorzugsweise laminar durchströmt.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein spezielles Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulver mit einem Si/C-Volumenanteil von 20:1 – 1:10, welches Siliciumpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 300 nm oder weniger, bevorzugt 50–200 nm enthält, wobei die Oberfläche der Siliciumpartikel mit einer amorphen, kohlenstoffhaltigen Schicht mit einer mittleren Schichtdicke von weniger als 200 nm, bevorzugt 10–100 nm, wenigstens teilweise umhüllt ist. Bevorzugt ist eine vollständige Umhüllung.

[0019] Die Siliciumpartikel können in amorpher Form oder als Mischung von amorphem Silicium und Siliciumkristalliten ungeordneter Ausrichtung mit einem Durchmesser von ca. 5–15 nm vorliegen. Bevorzugt ist ein hoher amorpher Anteil.

[0020] Die amorphe, kohlenstoffhaltige Schicht kann aliphatische, aromatische und/oder graphitische Spezies umfassen.

[0021] Als amorph im Rahmen der Erfindung wird eine Phase bezeichnet, deren Röntgendiffraktogramm mindestens ein breites Maximum, ein sogenanntes amorphes Halo, aufweist.

[0022] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des speziellen Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulvers als Bestandteil der Anode einer Lithiumionenbatterie.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2011/006698 [0005]
- EP 2782167 A [0007]
- US 2009029256 [0008]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Zhang et al., Nanoscale, 5 (2013) 5384 [0003]
- Kasavajjula et al., Journal Power Sources 163 (2007) 1003 [0003]
- Magasinki et al., Nat. Mater. 9 (2010) 353 [0004]
- Wang et al., Electrochem. Commun. 6 (2004), 689 [0006]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulvers, **dadurch gekennzeichnet**, dass man

a) einen Gasstrom A enthaltend wenigstens eine Ausgangsverbindung des Siliciums ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiH_4 , Si_2H_6 und Si_3H_8 , und

b) einen Gasstrom B enthaltend wenigstens eine Ausgangsverbindung des Kohlenstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methan, Ethan, Propan, Äthylen und Acetylen, in einem Heißwandreaktor bei einer Temperatur von weniger als 900°C , zur Reaktion bringt, das Reaktionsgemisch abkühlt oder abkühlen lässt und das pulverförmige Reaktionsprodukt von gasförmigen Stoffen abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man den Gasstrom A und der Gasstrom B zeitgleich, getrennt oder als ein Gemisch von Gasstrom A und Gasstrom B, in den Heißwandreaktor einbringt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man den Gasstrom B zu einem späteren Zeitpunkt als den Gasstrom A in den Heißwandreaktor einbringt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis Silicium-Ausgangsverbindung/Kohlenstoff-Ausgangsverbindung so gewählt ist, dass der Volumenanteil Si/C in dem Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulver 30:1 – 1:30 beträgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Ausgangsverbindung des Siliciums SiH_4 und die Ausgangsverbindung des Kohlenstoffes Acetylen ist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man inerte Gase ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Argon und Helium zusätzlich in den Heißwandreaktor einbringt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Heißwandreaktor laminar durchströmt wird.

8. Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulver mit einem Si/C-Volumenanteil von 20:1 – 1:10, welches Siliciumpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 300 nm oder weniger enthält, wobei die Oberfläche der Siliciumpartikel mit einer amorphen, kohlenstoffhaltigen Schicht mit einer mittleren Schichtdicke von weniger als 200 nm wenigstens teilweise umhüllt ist.

9. Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulver nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Siliciumpartikel amorph sind.

10. Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulver nach den Ansprüchen 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die amorphe, kohlenstoffhaltige Schicht aliphatische, aromatische und/oder graphitische Spezies umfasst.

11. Verwendung des Silicium-Kohlenstoff-Kompositpulvers gemäß den Ansprüchen 8 bis 10 als Bestandteil der Anode einer Lithiumionenbatterie.

Es folgen keine Zeichnungen