

(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
19. September 2013 (19.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/135353 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 2/14* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/000647
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
5. März 2013 (05.03.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2012 005 348.7 16. März 2012 (16.03.2012) DE
61/611,616 16. März 2012 (16.03.2012) US
- (71) **Anmelder:** LI-TEC BATTERY GMBH [DE/DE]; Am
Wiesengrund 7, 01917 Kamenz (DE).
- (72) **Erfinder:** SCHAEFER, Tim; Am Sportplatz 15, 99768
Harztor (DE).
- (74) **Anwalt:** WALLINGER, Michael; Wallinger Ricker
Schlotter Tostmann, Patent- und Rechtsanwälte,
Zweibrückenstrasse 5-7, 80331 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KM, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2013/135353 A1

(54) **Title:** GRAPHENE-CONTAINING SEPARATOR FOR LITHIUM-ION BATTERIES

(54) **Bezeichnung :** GRAPHEN-HALTIGER SEPARATOR FÜR LITHIUMIONEN-BATTERIEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a separator for a lithium-ion battery, characterized in that it comprises graphene.

(57) **Zusammenfassung:** Separator für eine Lithiumionen-Batterie, dadurch gekennzeichnet, dass er Graphen aufweist.

Graphen-haltiger Separator für Lithiumionen-Batterien

5

Beschreibung

Hiermit wird der gesamte Inhalt der Prioritätsanmeldung DE 10 2012 005 348.7 durch Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Separator für eine Lithiumionen-Batterie.

Wiederaufladbare Lithiumionen-Batterien zur Verwendung in Fahrzeugen mit Hybrid- oder reinem Elektroantrieb oder als stationäre Speicher müssen hohe Sicherheitsanforderungen erfüllen. Diesbezüglich kommt dem in der Batterie verwendeten Separator eine große Bedeutung zu. Er muss Kurzschlüsse in der
15 Batterie verhindern und bei mechanischer Belastung stabil sein, muss aber immer noch eine gute Leitfähigkeit für Lithiumionen aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Separator für eine elektrochemische Zelle zur Verfügung zu stellen, vorzugsweise für eine wiederaufladbare
20 Lithiumionen-Batterie, der die Sicherheit einer elektrochemischen Zelle, vorzugsweise einer wiederaufladbaren Lithiumionen-Batterie, weiter verbessert, ohne die Leitfähigkeit (signifikant) negativ zu beeinträchtigen.

25 Diese Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung eines Graphen-haltigen Separators für eine elektrochemischen Zelle, vorzugsweise für eine wiederaufladbaren Lithiumionen-Batterie, wie in Anspruch 1 definiert. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen definiert.

- 2 -

Demzufolge betrifft in einer Ausführungsform die Erfindung einen Separator für eine Lithiumionen-Batterie, welcher Graphen aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde aufgefunden, dass bei Verwendung von Graphen im Separator in einer elektrochemischen Zelle, vorzugsweise einer Lithiumionen-Batterie, zumindest die mechanische Stabilität des Separators verbessert werden kann. Zusätzlich kann bei Beschädigung der Batterie ein Ausgasen flüchtiger Komponenten wie beispielsweise fluorierter Verbindungen oder anderer flüchtiger im Elektrolyten der Batterie enthaltenen Komponenten aus dem Separator vorteilhaft erschwert oder sogar vollständig unterdrückt werden.

Der Begriff „*Separator*“ im Sinne der Erfindung betrifft ein Material, welches in einer elektrochemischen Zelle, insbesondere in einer wiederaufladbaren Lithiumionen-Batterie, die positive Elektrode und die negative Elektrode voneinander trennt. Dieses Material muss für Lithiumionen durchlässig sein, leitet also Lithiumionen.

Der Begriff „*Graphen*“ im Sinne der Erfindung bedeutet eine Modifikation des Kohlenstoffs mit zweidimensionaler Struktur, in der jedes Kohlenstoffatom von drei weiteren Kohlenstoffatomen umgeben ist, so dass sich ein bienenwabenförmiges Muster ausbildet.

Graphen wie es im Sinn der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann - bedingt durch das Herstellverfahren, z.B. durch Reduktion von Graphitoxid - weitere Atome bzw. Gruppen enthalten, welche von Kohlenstoff verschieden sind. Graphen kann demzufolge auch Sauerstoff enthalten, beispielsweise in Form von Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, sowie Stickstoff oder Schwefel, Alkalimetallkationen, oder Mischungen aus zwei oder mehreren davon.

In einer Ausführungsform ist es auch möglich, dass Graphen weitere Substanzen aufweist, die im Graphen als Nanopartikel vorliegen, oder als Nanopartikel,

mit welchen Graphen zumindest teilweise beschichtet ist. Geeignete Nanopartikel sind vorzugsweise Nanopartikel, welche Silizium oder Zinn- oder Zinnlegierungen aufweisen, oder aus diesen bestehen.

- 5 Graphen kann als Folie oder in Form von Nanoröhren (Nanotubes) sowie als Nanopartikel vorliegen. Geeignete Herstellverfahren sind aus dem Stand der Technik bekannt.

Ausführungsformen erfindungsgemäßer Separatoren

10

In einer Ausführungsform im Sinne der Erfindung kann der Separator ein keramischer Separator sein, welcher wiederum vorzugsweise Graphen aufweist.

15 In einer weiteren Ausführungsform im Sinne der Erfindung kann der Separator ein Polymer aufweisen oder aus einem Polymer bestehen, welches wiederum vorzugsweise Graphen aufweist.

Dem gemäß betrifft in einem **ersten Aspekt** die Erfindung einen Separator, welcher ein Polymer aufweist, welches wiederum vorzugsweise Graphen aufweist.

20

Als Polymer können alle Polymere verwendet werden, die üblicherweise in oder als Separatoren verwendet werden.

25 Der Begriff „Polymer“ wie im Sinne der Erfindung verwendet schließt organische wie auch anorganische Polymere ein.

30 In einer Ausführungsform ist das Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Polyester, vorzugsweise Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat; Polyolefin, vorzugsweise Polyethylen, Polypropylen oder Polybutylen; Polyacrylnitril; Polycarbonat; Polysulfon; Polyethersulfon; Polyvinylidenfluorid; Polystyrol; Polyetherimid; Polyether; Polyetherketon.

Die Verwendung von Glasfasern oder von Cellulosefasern in einem Separator oder als Separator ist gleichfalls möglich.

Das Polymer kann in Form von Fasern eingesetzt werden. Die Fasern können
5 verwebt oder unverwebt sein. Sie können ein verwebtes oder ungewebtes Vlies bilden. Vorzugsweise ist das Vlies ungewebt.

Statt des Begriffs "*ungewebt*" wird auch im Sinne der Erfindung der Begriff "*nicht-verwebt*" verwendet. In der einschlägigen technischen Literatur finden sich
10 auch Begriffe wie "*non-woven fabrics*" oder "*non-woven material*". Der Begriff "*Vlies*" wird synonym mit dem Begriff „*Vliesstoff*“ verwendet.

Vliese sind aus dem Stand der Technik bekannt und/oder können nach den bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Spinnverfahren mit
15 nachfolgender Verfestigung. Vorzugsweise ist das Vlies flexibel und wird in einer Dicke von weniger als 30 µm hergestellt.

Vorzugsweise werden die Polymerfasern ausgewählt aus der Gruppe von Polymeren bestehend aus Polyester, Polyolefin, Polyamid, Polyacrylnitril, Polyimid,
20 Polyetherimid, Polysulfon, Polyamidimid, Polyether, Polyphenylsulfid, Aramid, oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Polymeren.

Polyester sind beispielsweise Polyethylterephthalat und Polybutylenterephthalat.
25

Polyolefine sind beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen. Halogen-haltige Polyolefine wie Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylchlorid sind gleichfalls einsetzbar.

30 Polyamide sind beispielsweise die Typen PA 6.6 und PA 6.0, die unter den Markenbezeichnungen Nylon® und Perlon® bekannt sind.

Aramide sind beispielweise meta-Aramid und para-Aramid, welche unter den Markenbezeichnungen Nomex® und Kevlar® bekannt sind.

5 Polyamidimide sind beispielsweise unter der Markenbezeichnung Kermel® bekannt.

In einer Ausführungsform betrifft die Erfindung einen Separator, welcher ein Polymer aufweist, welches Graphen aufweist.

10 In einer Ausführungsform weist der Separator ein Polymer auf, und Graphen befindet sich im Polymer.

Der Begriff „*im Polymer*“ wie hierin verwendet bedeutet, dass Graphen vom Polymer vollständig umhüllt wird.

15

In einer Ausführungsform weist der Separator ein Polymer auf, und Graphen befindet sich auf dem Polymer.

20 Der Begriff „*auf dem Polymer*“ wie hierin verwendet bedeutet, dass Graphen vom Polymer nicht vollständig umhüllt wird.

In einer Ausführungsform weist der Separator ein Polymer in Form eines Vlieses aus verwebten oder nicht-verwebten unverwebten Fasern auf, wobei nicht-verwebte (bzw. unverwebte) Fasern besonders bevorzugt sind.

25

In einer weiteren Ausführungsform weist der Separator ein Polymer in Form eines Vlieses aus verwebten oder unverwebten Fasern auf, und Graphen befindet sich in den Fasern.

30 Der Begriff „*in den Fasern*“ wie hierin verwendet bedeutet, dass Graphen vom Polymer vollständig umhüllt wird.

- 6 -

In einer weiteren Ausführungsform weist der Separator ein Polymer in Form eines Vlieses aus verwebten oder unverwebten Fasern aufweist, und Graphen befindet sich auf den Fasern.

- 5 Der Begriff „auf den Fasern“ wie hierin verwendet bedeutet, dass Graphen vom Polymer zumindest nicht vollständig umhüllt wird.

In einer weiteren Ausführungsform weist der Separator ein Polymer in Form eines Vlieses aus verwebten oder unverwebten Fasern auf, und Graphen befindet sich in und auf den Fasern.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Polymer als Film, vorzugsweise in Form einer Membran, eingesetzt werden. Der Film weist vorzugsweise Poren auf, welche für Lithiumionen durchlässig sind.

15 Demzufolge liegt in einer Ausführungsform das Polymer in Form eines porösen Films vor, wobei der Film Graphen aufweist.

In einer Ausführungsform weist der Separator ein Polymer in Form eines porösen Films auf, und Graphen befindet sich im Film.

Der Begriff „im Film“ wie hierin verwendet bedeutet, dass Graphen vom Polymer vollständig umhüllt bzw. umgeben wird.

25 In einer weiteren Ausführungsform weist der Separator ein Polymer in Form eines porösen Films auf, und Graphen befindet sich auf dem Film.

Der Begriff „auf dem Film“ wie hierin verwendet bedeutet, dass Graphen vom Polymer zumindest nicht vollständig umhüllt wird.

30 In einer weiteren Ausführungsform weist der Separator ein Polymer in Form eines porösen Films auf, und Graphen befindet sich im und auf dem Film.

Gemäß eines **zweiten Aspekts** betrifft die Erfindung einen Separator, welcher ein anorganisches Material aufweist.

Der Begriff „*anorganisches Material*“ wie hierin verwendet schließt ein ionenleitendes Material ein, vorzugsweise ein Material, welches für Lithiumionen leitend ist. Dies bedeutet, dass Lithiumionen unter dem Einfluss der Spannung durch das anorganische Material wandern können.

Das ionenleitende anorganische Material ist vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 40 °C bis 200 °C ionenleitend, d.h. vorzugsweise ionenleitend für Lithiumionen.

Das anorganische ionenleitende Material weist bevorzugt wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Sulfate, Titanate, Silikate, Aluminosilikate mit wenigstens einem der Elemente Zirkon, Aluminium, Lithium, besonders bevorzugt Zirkonoxid. Bevorzugt weist das anorganische ionenleitende Material Partikel mit einem größten Durchmesser unter 100 nm auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das ionenleitende Material Zirkonoxid auf oder besteht das ionenleitende Material aus Zirkonoxid.

In einer Ausführungsform weist der Separator ein anorganisches Material auf, welches für Lithiumionen leitfähig ist, wobei das anorganische Material Graphen aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform weist der Separator ein anorganisches Material auf, welches für Lithiumionen leitfähig ist, und Graphen befindet sich im anorganischen Material.

Der Begriff „*im anorganischen Material*“ wie hierin verwendet bedeutet, dass Graphen vom anorganischen Material vollständig umhüllt bzw. von diesem umgeben wird.

In einer weiteren Ausführungsform weist der Separator ein anorganisches Material auf, welches für Lithiumionen leitfähig ist, und Graphen befindet sich auf dem anorganischen Material.

- 5 Der Begriff „auf dem anorganischen Material“ wie hierin verwendet bedeutet, dass Graphen vom anorganischen Material zumindest nicht vollständig umhüllt (bzw. umgeben) wird.

10 In einer weiteren Ausführungsform weist der Separator ein anorganisches Material auf, welches für Lithiumionen leitfähig ist, und Graphen befindet sich im und auf dem anorganischen Material.

Gemäß eines **dritten Aspekts** betrifft die Erfindung einen Separator, welcher ein Polymer aufweist, welches Graphen aufweist, wie im **ersten Aspekt** definiert, wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist.

20 Das für Lithiumionen leitfähige anorganische Material ist dabei vorzugsweise ein Material wie im **zweiten Aspekt** definiert.

In einer Ausführungsform weist der Separator ein Polymer auf, und Graphen befindet sich im Polymer, wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform weist der Separator ein Polymer auf, und Graphen befindet sich auf dem Polymer, wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist.

30 In einer Ausführungsform liegt das Polymer in Form eines Vlieses aus verwebten oder unverwebten Fasern vor, wobei Graphen in den Fasern vorliegt, wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist.

In einer Ausführungsform liegt das Polymer in Form eines Vlieses aus verwebten oder unverwebten Fasern vor, wobei Graphen auf den Fasern vorliegt, wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist.

5

In einer Ausführungsform liegt das Polymer in Form eines Vlieses aus verwebten oder unverwebten Fasern vor, wobei Graphen in und auf den Fasern vorliegt, wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist.

10

Das für die Beschichtung verwendete ionenleitende anorganische Material ist vorzugsweise wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Sulfate, Titanate, Silikate, Aluminosilikate wenigstens eines der Elemente Zirkon, Aluminium oder Lithium.

15

Das ionenleitende anorganische Material ist vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 40 °C bis 200 °C ionenleitend, d.h. ionenleitend für die Lithiumionen.

20 In einer Ausführungsform kann ein Separator verwendet werden, welcher aus einem zumindest teilweise stoffdurchlässigen Träger besteht, welcher nicht oder nur schlecht elektronenleitend ist. Dieser Träger ist auf mindestens einer Seite mit einem anorganischen Material beschichtet. Als wenigstens teilweise stoffdurchlässiger Träger wird ein organisches Material verwendet, welches als
25 Vlies, also aus nichtverwebten Polymerfasern ausgestaltet ist. Das organische Material ist in Form von Polymerfasern ausgestaltet, vorzugsweise Polymerfasern des Polyethylenterephthalats (PET). Das Vlies ist mit einem anorganischen ionenleitenden Material beschichtet, welches vorzugsweise in einem Temperaturbereich von – 40 °C bis 200 °C ionenleitend ist. Das anorganische ionenleitende
30 Material weist bevorzugt wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Sulfate, Titanate, Silikate, Aluminosilikate mit wenigstens einem der Elemente Zirkon, Aluminium, Lithium, besonders bevorzugt Zirkono-

- 10 -

xid. Bevorzugt weist das anorganische ionenleitende Material Partikel mit einem größten Durchmesser unter 100 nm auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das ionenleitende Material Zirkonoxid auf oder besteht das ionenleitende Material aus Zirkonoxid.

Der Begriff "*Beschichtung*" wie hierin verwendet beinhaltet auch, dass sich das ionenleitende anorganische Material nicht nur auf einer Seite oder beiden Seiten des Vlieses befinden kann, sondern auch innerhalb des Vlieses.

10

Ein solcher Separator wird beispielsweise unter dem Handelsnamen "Separion®" von der Firma Evonik AG in Deutschland vertrieben.

Verfahren zur Herstellung derartiger Separatoren sind aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus der EP 1 017 476 B1, WO 2004/021477 und WO 2004/021499.

Erfindungsgemäß weist das Vlies dieses Separators Graphen auf.

Prinzipiell können zu große Poren und Löcher in Separatoren, die in Sekundärbatterien verwendet werden, zu einem inneren Kurzschluss führen. Die Batterie kann sich dann in einer gefährlichen Reaktion sehr schnell selbst entladen. Hierbei können so große elektrische Ströme auftreten, dass eine geschlossene Batteriezelle im ungünstigsten Fall sogar explodieren kann. Aus diesem Grund kann der erfindungsgemäße Separator auch entscheidend zur Sicherheit einer Lithiumhochleistungs- oder Lithiumhochenergie-Batterie beitragen.

Polymerseparatoren unterbinden im Allgemeinen ab einer bestimmten Temperatur (der sogenannten "*Shut-Down-Temperatur*", die bei ca. 120 °C liegt) jeglichen Ladungstransport. Dies geschieht dadurch, dass bei dieser Temperatur das Porengefüge des Separators zusammenbricht und alle Poren verschlossen werden. Dadurch, dass keine Ionen mehr transportiert werden können, kommt

30

- 11 -

die gefährliche Reaktion, die zur Explosion führen kann, zum Erliegen. Wird die Zelle aufgrund äußerer Umstände aber weiter erwärmt, so wird bei ca. 150 bis 180 °C die sogenannte "*Break-Down-Temperatur*" überschritten. Ab dieser Temperatur kommt es zum Schmelzen des Separators, wobei dieser sich zusammenzieht. An vielen Stellen in der Batteriezelle kommt es nun zu einem direkten Kontakt zwischen den beiden Elektroden und somit zu einem großflächigen inneren Kurzschluss. Dieser führt zur unkontrollierten Reaktion, die mit einer Explosion der Zelle enden kann, bzw. der entstehende Druck muss durch ein Überdruckventil (vorzugsweise eine Berstscheibe) häufig unter Feuererscheinungen abgebaut werden.

Bei dem in der Lithiumionen-Batterie verwendeten erfindungsgemäßen Separator aufweisend ein Vlies aus ungewebten Polymerfasern, welche Graphen enthalten, und die anorganische Beschichtung, kann es nur zum Shut-Down (Abschaltung) kommen, wenn durch die hohe Temperatur das Polymergefüge des Trägermaterials schmilzt und in die Poren des anorganischen Materials eindringt und diese dadurch verschließt. Zum Break-Down (Zusammenbruch) kommt es beim erfindungsgemäßen Separator dagegen nicht, da die anorganischen Partikel dafür sorgen, dass ein völliges Schmelzen des Separators nicht eintreten kann. Somit ist maximale Vorsorge dafür getragen, dass es keine Betriebszustände gibt, in denen ein großflächiger Kurzschluss entstehen kann.

Durch die Art des eingesetzten Vlieses, welches eine besonders gut geeignete Kombination aus Dicke und Porosität aufweist, können erfindungsgemäße Separatoren hergestellt werden, die den Anforderungen an Separatoren in Hochleistungsbatterien, insbesondere Lithium-Hochleistungsbatterien gerecht werden können. Durch die gleichzeitige Verwendung von in ihrer Partikelgröße genau abgestimmten Oxid-Partikeln zur Herstellung der porösen (keramischen) Beschichtung wird eine besonders hohe Porosität des fertigen erfindungsgemäßen Separators erreicht, wobei die Poren immer noch genügend klein sind, um ein unerwünschtes Durchwachsen von "*Lithium-Whiskern*" durch den Separator zu verhindern.

Auf Grund der hohen Porosität des erfindungsgemäßen Separators sollte allerdings dafür Sorge getragen werden, dass in den Poren kein oder ein möglichst geringer Totraum entsteht.

- 5 Die für die Lithiumionen-Batterie vorzugsweise eingesetzten erfindungsgemäßen Separatoren haben auch den Vorteil, dass sich an den anorganischen Oberflächen des Separatormaterials die Anionen des Leitsalzes teilweise anlagern, was zu einer Verbesserung der Dissoziation und somit zu einer besseren Ionenleitfähigkeit im Hochstrombereich führt.

10

Der für die Lithiumionen-Batterie vorzugsweise verwendbare erfindungsgemäße Separator, umfassend ein flexibles Vlies mit einer auf und in diesem Vlies befindlichen porösen anorganischen Beschichtung, wobei das Vlies Graphen aufweist, und wobei das Material des Vlieses ausgewählt ist aus (vorzugsweise ungewebten) Polymerfasern, zeichnet sich auch dadurch aus, dass das Vlies
15 eine Dicke von weniger als 30 μm , eine Porosität von mehr als 50 %, vorzugsweise von 50 bis 97 % und eine Porenradienverteilung aufweist, bei der mindestens 50 % der Poren einen Porenradius von 75 bis 150 μm aufweisen.

- 20 Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Separator aus Vlies und keramischer Beschichtung eine Porosität von 30 bis 80 %, bevorzugt von 40 bis 75 % und besonders bevorzugt von 45 bis 70 % auf. Die Porosität bezieht sich dabei auf die erreichbaren, also offenen Poren. Die Porosität kann dabei mittels der bekannten Methode der Quecksilber- porosimetrie bestimmt werden oder kann
25 aus dem Volumen und der Dichte der verwendeten Einsatzstoffe errechnet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass nur offene Poren vorliegen.

- In einer weiteren Ausführungsform weist das nicht-verwebte Vlies eine Porosität von 60 bis 90 %, besonders bevorzugt von 70 bis 90 % auf. Die Porosität ist
30 dabei definiert als das Volumen des Vlieses (100 %) minus dem Volumen der Fasern des Vlieses, also dem Anteil am Volumen des Vlieses, der nicht von Material ausgefüllt wird. Das Volumen des Vlieses kann dabei aus den Abmessun-

gen des Vlieses berechnet werden. Das Volumen der Fasern ergibt sich aus dem gemessenen Gewicht des betrachteten Vlieses und der Dichte der Polymerfasern. Die große Porosität des Substrates ermöglicht auch eine höhere Porosität des erfindungsgemäßen Separators, weshalb eine höhere Aufnahme an
5 Elektrolyten mit dem erfindungsgemäßen Separator erzielt werden kann.

Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator ein Vlies auf, welches eine Dicke von 5 bis 30 μm , vorzugsweise eine Dicke von 10 bis 20 μm aufweist. Besonders wichtig ist auch eine möglichst homogene Porenradienverteilung im Vlies wie oben angegeben. Eine noch homogenere Porenradienverteilung im Vlies führt in Verbindung mit optimal abgestimmten Oxid-Partikeln bestimmter Größe zu einer optimierten Porosität des erfindungsgemäßen Separators.
10

Die Dicke des Substrates kann einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Separators haben, da zum einen die Flexibilität aber auch der Flächenwiderstand des mit Elektrolyt getränkten erfindungsgemäßen Separators von der Dicke des Substrates abhängig ist. Durch die geringe Dicke wird ein besonders geringer elektrischer Widerstand des erfindungsgemäßen Separators in der Anwendung mit einem Elektrolyten erzielt. Zudem erlauben dünnere Separatoren eine erhöhte Packungsdichte in einem Batteriestapel, so dass man im gleichen Volumen eine größere Energiemenge speichern kann.
15
20

Vorzugsweise sind die Polymerfasern des Vlieses ausgewählt aus den oben aufgeführten Polymeren, vorzugsweise Polyacrylnitril, Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat und/oder Polyolefin, wie z. B. Polypropylen oder Polyethylen, oder Mischungen solcher Polyolefine.
25

Die Polymerfasern der Vliese weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 0,1 bis 10 μm , besonders bevorzugt von 1 bis 4 μm auf.
30

- 14 -

Besonders bevorzugte flexible Vliese weisen ein Flächengewicht von kleiner 20 g/m², vorzugsweise von 5 bis 10 g/m² auf.

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Separator im vorzugsweise nicht-
5 verwebten Vlies eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung auf. Vorzugsweise weist die auf und in dem Vlies befindliche poröse anorganische Beschichtung Oxid-Partikel der Elemente Li, Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 7 µm, bevorzugt von 1 bis 5 µm und ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 3 µm auf. Besonders bevorzugt weist der Se-
10 parator eine auf und in dem Vlies befindliche poröse anorganische Beschichtung auf, die Aluminiumoxid- Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 7 µm, bevorzugt von 1 bis 5 µm und ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 3 µm aufweist, die mit einem Oxid der Elemente Zr oder Si verklebt sind. Um eine möglichst hohe Porosität zu erzielen, liegen bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und
15 besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-% aller Partikel in den oben genannten Grenzen der mittleren Partikelgröße. Wie bereits oben beschrieben beträgt die maximale Partikelgröße vorzugsweise 1/3 bis 1/5 und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 1/10 der Dicke des eingesetzten Vlieses.

20 Die erfindungsgemäßen Separatoren zeichnen sich auch dadurch aus, dass sie eine Reißfestigkeit von mindestens 1 N/cm, vorzugsweise von mindestens 3 N/cm und ganz besonders bevorzugt von 3 bis 10 N/cm aufweisen können. Die erfindungsgemäßen Separatoren lassen sich vorzugsweise ohne Beschädigung bis auf jeden Radius bis herab zu 100 mm, vorzugsweise bis herab zu 50 mm
25 und ganz besonders bevorzugt bis herab zu 1 mm biegen. Dies macht den Separator auch einsatzfähig in Kombination mit gewickelten Elektroden.

Die hohe Reißfestigkeit und die gute Biegebarkeit des Separators haben auch den Vorteil, dass beim Laden und Entladen einer Batterie auftretende Verände-
30 rungen der Geometrien der Elektroden durch den Separator mitgemacht werden können, ohne dass dieser beschädigt wird. Dies ist für die Stabilität und Sicherheit der Zelle außerordentlich günstig.

- 15 -

In einer Ausführungsform ist es möglich, den Separator so zu gestalten, dass er die Form eines konkaven oder konvexen Schwamms oder Kissens oder die Form von Drähten oder eines Filzes aufweist. Diese Ausführungsform ist gut geeignet, Volumenveränderungen in der Batterie auszugleichen. Entsprechende Herstellverfahren sind dem Fachmann bekannt.

Demzufolge wird durch die Mitverwendung von Graphen im Vlies dessen mechanische Stabilität verbessert und somit die mechanische Stabilität des erfindungsgemäßen Separators verbessert.

In einer weiteren Ausführungsform weist das im Separator verwendete Polymervlies, welches Graphen aufweist, ein weiteres Polymer auf. In einer Ausführungsform ist der Separator mit diesem Polymer einseitig oder beidseitig beschichtet.

Besagtes Polymer kann in Form einer porösen Membran, d.h. als Folie, oder in Form eines Vlieses vorliegen, vorzugsweise in Form eines Vlieses aus nicht verwebten Polymerfasern.

Diese Polymere werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyester, Polyolefin, Polyacrylnitril, Polycarbonat, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyvinylidenfluorid, Polystyrol, Polyetherimid.

Vorzugsweise ist das weitere Polymer ein Polyolefin. Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen und Polypropylen.

Vorzugsweise ist das Polymervlies, welches Graphen aufweist, mit einer oder mehreren Schichten des weiteren Polymers, vorzugsweise des Polyolefins, das vorzugsweise gleichfalls als Vlies, also als nicht verwebte Polymerfasern vorliegt, beschichtet.

Vorzugsweise wird im erfindungsgemäßen Separator ein Vlies aus Polyethylenterephthalat verwendet, das mit einer oder mehreren Schichten des weiteren Polymers, vorzugsweise des Polyolefins, das vorzugsweise gleichfalls als Vlies, also als nicht verwebte Polymerfasern vorliegt, beschichtet ist.

5

Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Separator des oben beschriebenen Separation-Typs, der mit einer oder mehreren Schichten des weiteren Polymers, vorzugsweise des Polyolefins, das vorzugsweise gleichfalls als Vlies, also vorzugsweise als nicht verwebte Polymerfasern vorliegt, beschichtet ist.

10

Die Beschichtung mit dem weiteren Polymeren, vorzugsweise mit dem Polyolefin, kann durch Verklebung, Laminierung, durch eine chemische Reaktion, durch Verschweißung oder durch eine mechanische Verbindung erzielt werden. Derartige Polymerverbunde sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus der EP 15 852 926 bekannt.

Vorzugsweise werden die im erfindungsgemäßen Separator einsetzbaren Vliese aus Nanofasern der verwendeten Polymeren gefertigt, wodurch Vliese gebildet werden, die eine hohe Porosität unter Ausbildung geringer Porendurchmesser aufweisen. Damit kann sowohl die Gefahr von Kurzschlussreaktionen weiter vermindert werden.

Vorzugsweise sind die Faserdurchmesser des Polyethylenterephthalatvlieses größer als die Faserdurchmesser des weiteren Polymervlieses, vorzugsweise des Polyolefinvlieses, mit dem der Separator einseitig oder beidseitig beschichtet ist.

Vorzugsweise weist das aus Polyethylenterephthalat gefertigte Vlies dann einen höheren Porendurchmesser auf als das Vlies, das aus dem weiteren Polymeren gefertigt ist.

30

- 17 -

Die Verwendung eines Polyolefins zusätzlich zum Polyethylenterephthalat gewährleistet eine erhöhte Sicherheit des erfindungsgemäßen Separators, da bei unerwünschter oder zu starker Erwärmung der Zelle sich die Poren des Polyolefins zusammenziehen und der Ladungstransport durch den Separator hindurch
5 reduziert bzw. beendet wird. Sollte sich die Temperatur der elektrochemischen Zelle soweit erhöhen, dass das Polyolefin zu schmelzen beginnt, wirkt das Polyethylenterephthalat dem Zusammenschmelzen des Separators und damit einer unkontrollierten Zerstörung der elektrochemischen Zelle wirksam entgegen. Somit kann erfindungsgemäß der Separator ein poröser Polymerfilm, ein verwebtes oder nicht-verwebtes Vlies aus Polymerfasern, oder ein verwebtes oder
10 nicht-verwebtes Vlies aus Polymerfasern sein, welche Graphen aufweisen, welches ein- oder beidseitig mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches Lithiumionen leiten kann.

15 In einer Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Separator den in der Batterie verwendeten Elektrolyten auf. Vorzugsweise ist dann der Separator mit diesem Elektrolyten getränkt.

In einer Ausführungsform liegt der Elektrolyt im erfindungsgemäßen Separator
20 als Festkörperelektrolyt vor.

Bevorzugt ist auch eine Ausführungsform, in der der erfindungsgemäße Separator zusammen mit dem Lithiumsalz-Elektrolyt einen Polymerelektrolyt bildet.

25 In einer weiteren Ausführungsform liegt das Polymer in Form eines porösen Films vor, wobei sich Graphen im Film befindet, und wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist.

30 In einer weiteren Ausführungsform liegt das Polymer in Form eines porösen Films vor, wobei sich Graphen auf dem Film befindet, und wobei das Polymer

mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist.

In einer weiteren Ausführungsform liegt das Polymer in Form eines porösen
5 Films vor, wobei sich Graphen im und auf dem Film befindet, und wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist.

Das Polymer in Form eines porösen Films, welcher Graphen aufweist, kann mit
10 einem weiteren Polymer beschichtet werden, wie vorstehend beschrieben. Das weitere Polymer kann dabei in Form eines Films oder eines Vlieses vorliegen

Gemäß eines **vierten Aspekts** betrifft die Erfindung einen Separator, welcher ein anorganisches Material aufweist, welches für Lithiumionen leitfähig ist, gemäß des **zweiten Aspekts**, wobei das anorganische Material mit einem Polymer beschichtet ist. Vorzugsweise ist das Polymer ein Polymer wie im **ersten Aspekt** definiert.
15

In einer Ausführungsform weist der Separator ein anorganisches Material auf,
20 welches für Lithiumionen leitfähig ist, wobei sich Graphen im anorganischen Material befindet, und wobei das anorganische Material mit einem Polymer beschichtet ist.

In einer Ausführungsform weist der Separator ein anorganisches Material auf,
25 weist, welches für Lithiumionen leitfähig ist, wobei sich Graphen auf dem anorganischen Material befindet, und wobei das anorganische Material mit einem Polymer beschichtet ist.

In einer Ausführungsform weist der Separator ein anorganisches Material auf,
30 weist, welches für Lithiumionen leitfähig ist, wobei sich Graphen im und auf dem anorganischen Material befindet, und wobei das anorganische Material mit einem Polymer beschichtet ist.

In einer Ausführungsform ist das Polymer als verwebtes oder unverwebtes Vlies ausgebildet.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Polymer als poröser Film ausgebildet.

5

Gemäß eines **fünften Aspekts** betrifft die Erfindung einen Separator gemäß des **ersten Aspekts**, wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist, wobei das anorganische Material Graphen aufweist.

10

Herstellung eines erfindungsgemäßen Separators

Gemäß eines **sechsten Aspekts** betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Separators, mindestens aufweisend einen der Schritte (i) bis (xi):

15

- (i) Mischen eines Polymeren mit Graphen;
- (ii) Formen von Fasern aus der in (i) erhaltenen Mischung, wobei die Fasern in Form eines verwebten oder unverwebten Vlieses vorliegen;
- 20 (iii) Formen eines porösen Films aus der in (i) erhaltenen Mischung;
- (iv) Beschichten von Polymerfasern mit Graphen, wobei die Fasern in Form eines verwebten oder unverwebten Vlieses vorliegen;
- (v) Beschichten eines Polymeren mit Graphen, wobei das Polymer als poröser Film vorliegt;
- 25 (vi) Mischen eines anorganischen Material, welches für Lithiumionen leitfähig ist, mit Graphen;
- (vii) Beschichten eines anorganischen Material, welches für Lithiumionen leitfähig ist, mit Graphen;
- (viii) Beschichten eines in einem der Stufen (ii), (iii), (iv) oder (v) erhaltenen
- 30 Produkts mit einem anorganischen Material, welches für Lithiumionen leitfähig ist;

- 20 -

- (ix) Beschichten eines in einem der Stufen (vi) oder (vii) erhaltenen Produkts mit einem Vlies aus verwebten oder unverwebten Polymerfasern
- (x) Beschichten eines in einem der Stufen (vi) oder (vii) erhaltenen Produkts mit einem Polymer, welches als poröser Film vorliegt;
- 5 (xi) Beschichten eines in einem der Stufen (ii), (iii), (iv) oder (v) erhaltenen Produkts mit einem Produkt, welches in einem der Stufen (vi) oder (vii) erhalten wird.

Vorzugsweise weist das Verfahren zumindest den Schritt (i) auf sowie zumindest
10 einen weiteren Schritt.

Das Mischen gemäß Stufe (i) und (vi), das Formen gemäß Stufen (ii) und (iii) sowie das Beschichten gemäß Stufen (iv) und (v) sowie (vii) bis (xi) kann nach Verfahren durchgeführt werden, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt
15 sind.

Erfindungsgemäße Lithiumionen-Batterie

Gemäß eines **siebten Aspekts** betrifft die Erfindung eine elektrochemische Zelle, vorzugsweise eine wiederaufladbare Lithiumionen-Batterie, welche den erfindungsgemäßen Separator aufweist.
20

Batterie

25 Die Begriffe "*Lithiumionen-Batterie*", "*wiederaufladbare Lithiumionen-Batterie*" und "*Lithiumionen-Sekundärbatterie*" werden synonym verwendet. Die Begriffe schließen auch die Begriffe "*Lithium-Batterie*", "*Lithium-Ionen-Akkumulator*" und "*Lithium-Ionen-Zelle*" ein. Somit wird der Begriff "*Lithiumionen-Batterie*" als
30 Sammelbegriff für die im Stand der Technik gebräuchlichen vorgenannten Begriffe verwendet. Er bedeutet sowohl wiederaufladbare Batterien (Sekundärbatterien) wie auch nicht-aufladbare Batterien (Primärbatterien). Insbesondere umfasst eine "*Batterie*" im Sinne der vorliegenden Erfindung auch eine einzelne

- 21 -

oder einzige "*elektrochemische Zelle*". Vorzugsweise sind in einer "*Batterie*" zwei oder mehr solcher elektrochemischer Zellen zusammengeschaltet, entweder in Reihe (also hintereinander) oder parallel.

- 5 Außer den erfindungsgemäßen Separator enthält die erfindungsgemäße Batterie zumindest auch zwei Elektroden und einen Elektrolyten.

Elektroden

- 10 Die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle, vorzugsweise eine Lithiumionenbatterie, weist mindestens zwei Elektroden auf, d.h. eine erste und eine zweite Elektrode.

- 15 Dabei kann die erste Elektrode die positive Elektrode sein, wobei dann die zweite Elektrode die negative Elektrode ist, und umgekehrt.

Dabei weisen beide Elektroden jeweils ein Material auf, welches Lithiumionen leiten oder Lithiumionen oder metallisches Lithium interkalieren kann, nämlich ein erstes oder ein zweites Material.

20

Der Begriff "*positive Elektrode*" bedeutet die Elektrode, die bei Anschluss der Batterie an einen Verbraucher, beispielsweise an einen Elektromotor, in der Lage ist, Elektronen aufzunehmen. Sie stellt in dieser Nomenklatur die Kathode dar.

25

Der Begriff "*negative Elektrode*" bedeutet die Elektrode, die bei Betrieb in der Lage ist, Elektronen abzugeben. Sie stellt in dieser Nomenklatur die Anode dar.

- Die Elektroden weisen vorzugsweise anorganisches Material oder anorganische Verbindungen oder Substanzen auf, die für oder in oder auf einer Elektrode oder als Elektrode verwendet werden können. Vorzugsweise sind dies Verbindungen oder Substanzen, welche unter den Arbeitsbedingungen der Lithiumionenbatterie auf Grund ihrer chemischen Beschaffenheit Lithiumionen leiten bzw.
- 30

Lithiumionen oder metallisches Lithium aufnehmen (interkalieren) und auch wieder abgeben können. Im Stand der Technik wird ein derartiges Material auch als "Aktivmaterial" der Elektrode bezeichnet. Dieses Material wird für die Anwendung in einer elektrochemischen Zelle bzw. Batterie vorzugsweise auf einen Träger aufgebracht, vorzugsweise auf einen metallischen Träger, vorzugsweise Aluminium oder Kupfer.

Der metallische Träger wird auch als "Ableiter" oder auch als "Kollektor" bezeichnet.

10

Positive Elektrode

Als Aktivmaterial für die positive Elektrode können alle aus dem diesbezüglichen Stand der Technik bekannten Materialien eingesetzt werden. Es besteht also im Hinblick auf die positive Elektrode im Sinne der vorliegenden Erfindung keine Beschränkung.

In einer Ausführungsform können als Aktivmaterial für die positive Elektrode Lithiumphosphate eingesetzt werden, vorzugsweise der Summenformel LiXPO_4 mit $X = \text{Mn, Fe, Co}$ oder Ni , oder Kombinationen hiervon.

Weitere geeignete Verbindungen sind Lithiummanganat, vorzugsweise LiMn_2O_4 , Lithiumkobaltat, vorzugsweise LiCoO_2 , Lithiumnickelat, vorzugsweise LiNiO_2 , oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Oxide, oder deren gemischte Oxide.

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit können im Aktivmaterial weitere Verbindungen vorhanden sein, vorzugsweise Kohlenstoff-haltige Verbindungen, oder Kohlenstoff, vorzugsweise in Form von Leitruß oder Graphit. Der Kohlenstoff kann auch in Form von Kohlenstoff-Nanoröhren eingebracht werden. Derartige Zusätze werden vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3

30

- 23 -

Gew.-% bezogen auf die auf den Träger aufgebraachte Masse der positiven Elektrode aufgebracht.

Das Aktivmaterial kann auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Substanzen enthalten.

Negative Elektrode

Geeignete Materialien für die negative Elektrode sind ausgewählt aus: Lithiummetall-Oxide wie Lithium-Titan-Oxid, kohlenstoffhaltige Materialien, vorzugsweise Graphit, synthetischer Graphit, Graphen, Ruß, Mesokohlenstoff, dotierter Kohlenstoff, Fullerene. Als Elektrodenmaterial für die negative Elektrode sind auch Niobpentoxid, Zinnlegierungen, Titandioxid, Zinndioxid, Silizium bevorzugt.

Bindemittel

Die für die positive oder für die negative Elektrode verwendeten Materialien wie beispielsweise die Aktivmaterialien, können durch ein oder mehrere Bindemittel, das oder welche diese Materialien auf der Elektrode bzw. auf dem Ableiter halten, zusammengehalten werden. Geeignete Bindemittel sind vorzugsweise Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Polyvinylidenfluorid, Polyethylenoxid, Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyacrylat, Ethylen-(Propylen-Dien-Monomer)-Copolymer (EPDM) und Mischungen und Copolymere davon.

Elektrolyt

Bestandteile des Elektrolyten sind zumindest ein organisches Lösungsmittel und ein Lithiumsalz. Der Elektrolyt kann daneben weitere Bestandteile enthalten.

Der Begriff „Elektrolyt“ oder „Lithiumsalz-Elektrolyt“ bedeutet vorzugsweise eine Flüssigkeit und ein Leitsalz. Vorzugsweise ist die Flüssigkeit ein Lösungsmittel für das Leitsalz. Vorzugsweise liegt der Elektrolyt dann als Elektrolytlösung vor.

- 24 -

Geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise inert. Geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise Lösungsmittel wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, Butylmethylcarbonat, Ethylpropylcarbonat, Dipropylcarbonat, 5 Cyclopentanone, Sulfolane, Dimethylsulfoxid, 3-Methyl-1,3-oxazolidin-2-on, γ -Butyrolacton, 1,2-Diethoxymethan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Methylacetat, Ethylacetat, Nitromethan, 1,3-Propansulton.

In einer Ausführungsform können als Lösungsmittel auch ionische Flüssigkeiten 10 verwendet werden. Solche "*ionischen Flüssigkeiten*" enthalten ausschließlich Ionen. Bevorzugte Kationen, die insbesondere alkyliert sein können, sind Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, Guanidinium-, Uronium-, Thiuronium-, Piperidinium-, Morpholinium-, Sulfonium-, Ammonium- und Phosphonium-Kationen. Beispiele für verwendbare Anionen sind Halogenid-, Tetrafluoroborat-, 15 Trifluoracetat-, Triflat-, Hexafluorophosphat-, Phosphinat- und Tosylat-Anionen.

Als beispielhafte ionische Flüssigkeiten seien genannt: N-Methyl-N-propyl-piperidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, N-Methyl-N-butyl-pyrrolidinium-bis (trifluormethyl-sulfonyl)imid, N-Butyl-N-trimethyl-ammonium-bis(trifluormethyl- 20 sulfonyl)imid, Triethylsulfonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)-ammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imid.

Bevorzugt werden zwei oder mehrere der oben genannten Flüssigkeiten verwendet.

25

Bevorzugte Leitsalze sind Lithiumsalze, welche inerte Anionen aufweisen und welche vorzugsweise nicht-toxisch sind. Geeignete Lithiumsalze sind vorzugsweise Lithiumhexafluorophosphat, Lithiumhexafluoroarsenat, Lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Lithiumtrifluoromethansulfonat, Lithiumtris(trifluoromethylsulfonyl)-methid, Lithiumtetrafluoroborat, Lithiumperchlorat, 30 Lithiumtetrachloraluminat, Lithiumbisoxalatoborat, Lithiumdifluoroxalatoborat

- 25 -

und/oder Lithiumchlorid; und Mischungen aus einem oder mehreren dieser Salze.

5 In einer Ausführungsform kann auf das organische Lösungsmittel teilweise oder ganz verzichtet werden. Der Elektrolyt kann in dieser Ausführungsform dann als feste Masse vorliegen oder als Masse mit festkörperartiger Konsistenz oder mit Gelkonsistenz.

10 In einer Ausführungsform liegt der Elektrolyt enthaltend ein Kammpolymer als Festkörperelektrolyt vor oder als Polymerelektrolyt vor.

Der Elektrolyt kann nach bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten des Elektrolyten hergestellt werden.

15 Herstellung der erfindungsgemäßen Batterie

Vorzugsweise kann auf einen metallischen Träger das Elektrodenmaterial in Form einer Paste aufgebracht werden, vorzugsweise durch Kalandrieren oder Extrudieren. Nach Trocknung der aufgetragenen Paste liegt dann das Aktivmaterial in Form einer Beschichtung auf dem metallischen Träger vor.

25 Erfindungsgemäß kann vor Aufbringen des Aktivmaterials auf den metallischen Träger auf diesen ein Material, welches Graphen aufweist oder welches aus Graphen besteht, auf den Träger aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Material gleichfalls in Pastenform auf den Träger aufgebracht. Eine Aufbringung von Material, welches Graphen aufweist oder welches aus Graphen besteht in Form einer Suspension oder Lösung ist gleichfalls möglich. In der Suspension kann das Graphen beispielsweise in Form von Flocken oder Röhren vorliegen. Nach Abdampfen flüchtiger Bestandteile verbleibt Material, welches

30 Graphen aufweist oder welches aus Graphen besteht, auf dem Träger. Danach kann die Beschichtung mit dem Aktivmaterial so erfolgen, dass sich in der vom Träger und dem Aktivmaterial gebildeten Grenzschicht zumindest teilweise eine

Schicht des Materials, welches Graphen aufweist oder welches aus Graphen besteht, erstreckt. Demzufolge wird das Aktivmaterial auf die vom Graphenhaltigen Material oder die vom Graphen gebildete Schicht aufgebracht, vorzugsweise in der vorstehend beschriebenen Art und Weise.

5

Der in der Batterie verwendete Separator kann in gleicher Weise entweder einseitig oder beidseitig zumindest teilweise mit einem Material, welches Graphen aufweist oder welches aus Graphen besteht, beschichtet werden.

10 Nach Tränken des Separators mit einem Elektrolyten kann durch Zusammenfügen der Elektroden und des Separators, wobei dieser die Elektroden voneinander trennt, sich dieser also zwischen den Elektroden befindet, die Batterie hergestellt werden.

15 **Verwendung eines erfindungsgemäßen Separators**

Gemäß eines ***achten Aspekts*** betrifft die Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Separators in einer elektrochemischen Zelle, vorzugsweise einer Lithiumionen-Batterie.

20

In einer Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Separators in einer elektrochemischen Zelle, vorzugsweise einer Lithiumionen-Batterie, als Gassperre für flüchtige Komponenten.

25 Der Begriff „*flüchtige Komponente*“ bedeutet alle Substanzen, welche sich in einer elektrochemischen Zelle befinden, welche in den Gaszustand überführt werden können. Flüchtige Komponenten sind somit vorzugsweise die im oder als Elektrolyt verwendeten Lösungsmittel. Vorzugsweise können diese durch Wärmeeinwirkung verflüchtigt werden. Der Begriff „*flüchtige Komponente*“ um-
30 fasst ferner auch alle flüchtigen Substanzen, die durch Zersetzungsreaktionen entstehen können. Derartige Zersetzungsreaktionen sind beispielsweise die

- 27 -

Zersetzung Fluor-haltiger Leitsalze durch Wasser unter Bildung flüchtigen Fluorwasserstoffs.

In einer Ausführungsform wird der erfindungsgemäße Separator als Gassperre
5 für Fluorwasserstoff oder 1,3-Propansulton-Dampf verwendet.

Verwendung der erfindungsgemäßen Batterie

Die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle, vorzugsweise in Form einer Li-
10 thiumionen-Batterie, kann zur Energieversorgung für mobile Informations-
einrichtungen, Werkzeuge, elektrisch betriebene Automobile, für Automobile mit
Hybrid-Antrieb und für stationäre Energiespeicher verwendet werden.

Vorzugsweise kann die erfindungsgemäße Lithium-Batterie bei Umgebungs-
15 temperaturen von -40 bis $+100$ °C betrieben werden.

Bevorzugte Entladeströme einer erfindungsgemäßen Batterie sind größer als
100 A, vorzugsweise größer als 200 A, vorzugsweise größer als 300 A, weiter-
hin bevorzugt größer als 400 A.

20

Patentansprüche

1. Separator für eine Lithiumionen-Batterie, **dadurch gekennzeichnet**, dass er Graphen aufweist.
5
2. Separator nach Anspruch 1, wobei der Separator ein Polymer aufweist, welches Graphen aufweist.
3. Separator nach Anspruch 2, wobei das Polymer in Form eines Vlieses aus verwebten oder unverwebten Fasern vorliegt.
10
4. Separator nach Anspruch 2, wobei das Polymer in Form eines porösen Films vorliegt.
- 15 5. Separator nach Anspruch 1, wobei der Separator ein anorganisches Material aufweist, welches für Lithiumionen leitfähig ist, wobei das anorganische Material Graphen aufweist.
6. Separator nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches für Lithiumionen leitfähig ist.
20
7. Separator nach Anspruch 5, wobei das anorganische Material mit einem Polymer beschichtet ist.
25
8. Separator nach Anspruch 7, wobei das Polymer in Form eines Vlieses aus verwebten oder unverwebten Fasern vorliegt.
9. Separator nach Anspruch 7, wobei das Polymer in Form eines porösen Films vorliegt.
30

10. Separator nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei das Polymer mit einem anorganischen Material beschichtet ist, welches Graphen aufweist.
11. Verfahren zur Herstellung eines Separators wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, mindestens aufweisend einen der Schritte (i) bis (xi), vorzugsweise zumindest aufweisend Schritt (i) und zumindest einen weiteren Schritt:
- (i) Mischen eines Polymeren mit Graphen;
 - 10 (ii) Formen von Fasern aus der in (i) erhaltenen Mischung, wobei die Fasern in Form eines verwebten oder unverwebten Vlieses vorliegen;
 - (iii) Formen eines porösen Films aus der in (i) erhaltenen Mischung;
 - (iv) Beschichten von Polymerfasern mit Graphen, wobei die Fasern in 15 Form eines verwebten oder unverwebten Vlieses vorliegen;
 - (v) Beschichten eines Polymeren mit Graphen, wobei das Polymer als poröser Film vorliegt;
 - (vi) Mischen eines anorganischen Material, welches für Lithiumionen leitfähig ist, mit Graphen;
 - 20 (vii) Beschichten eines anorganischen Material, welches für Lithiumionen leitfähig ist, mit Graphen;
 - (viii) Beschichten eines in einem der Stufen (ii), (iii), (iv) oder (v) erhaltenen Produkts mit einem anorganischen Material, welches für Lithiumionen leitfähig ist;
 - 25 (ix) Beschichten eines in einem der Stufen (vi) oder (vii) erhaltenen Produkts mit einem Vlies aus verwebten oder unverwebten Polymerfasern
 - (x) Beschichten eines in einem der Stufen (vi) oder (vii) erhaltenen Produkts mit einem Polymer, welches als poröser Film vorliegt;
 - 30 (xi) Beschichten eines in einem der Stufen (ii), (iii), (iv) oder (v) erhaltenen Produkts mit einem Produkt, welches in einem der Stufen (vi) oder (vii) erhalten wird.

- 30 -

12. Lithiumionen-Batterie, aufweisend einen Separator wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert; oder aufweisend einen Separator hergestellt nach Anspruch 11.
- 5 13. Verwendung eines Separators wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert; oder Verwendung eines Separator hergestellt nach Anspruch 11; als Gassperre für flüchtige Komponenten in einer elektrochemischen Zelle.
- 10 14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei die flüchtige Komponente Fluorwasserstoff oder 1,3-Propansultone ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/000647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M2/16 H01M2/14
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2012/087698 A1 (NANOTEK INSTR INC [US]; ZHAMU ARUNA [US]; LIU CHEN-GUANG [US]; NEFF DA) 28 June 2012 (2012-06-28) the whole document * siehe [0021] - [0029]; [0039] - [0041]; Figs. 1, 2; Ansprüche *	1-14
X	US 2011/183180 A1 (YU ZHENNING [US] ET AL) 28 July 2011 (2011-07-28) * siehe [0008] - [0028]; [0039] - [0052]; [0058]; [0066]; [0088]; Figs. 6a,b,c; Ansprüche * the whole document	1-14
	----- -/--	

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

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 27 May 2013	Date of mailing of the international search report 05/06/2013
---	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/000647

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/072940 A1 (SB LIMOTIVE CO LTD [KR]; SB LIMOTIVE GERMANY GMBH [DE]; WOEHRLE THOMAS) 23 June 2011 (2011-06-23) the whole document * siehe S.5, Z.25 - S.7, Z.33; Ansprüche *	1-14
X	WO 2009/061685 A1 (ZHAMU ARUNA [US]; JANG BOR Z [US]) 14 May 2009 (2009-05-14) the whole document * siehe Fig.1; S.11, Z.19 - S.12, Z.17; S.14, Z.24 - S.16, Z.11; Ansprüche *	1-14
X	US 2012/045688 A1 (LIU CHENGUANG [US] ET AL) 23 February 2012 (2012-02-23) the whole document * siehe [0019] - [0024]; Fig.1; Ansprüche *	1-14
Y	US 2012/058397 A1 (ZHAMU ARUNA [US] ET AL) 8 March 2012 (2012-03-08) the whole document * siehe Fig.1, [0037] - [0057]; Ansprüche *	1-14
Y	WO 2009/142924 A2 (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATION [US] GM GLOBAL TECH OPERATIONS INC [US]) 26 November 2009 (2009-11-26) the whole document * siehe [0004] - [0008]; [0021]- [0031]; Figs.2 - 4; Ansprüche *	1-14
Y	WO 2004/021477 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 11 March 2004 (2004-03-11) cited in the application the whole document * siehe S.11, 6 - 27; S.18, Z.13 - 30; .Ansprüche *	1-14
Y	ZHANG ET AL: "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 164, no. 1, 22 December 2006 (2006-12-22), pages 351-364, XP005812627, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2006.10.065 the whole document * siehe S.360 -362 *	1-14
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/000647

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>LEE S H ET AL: "A graphite foil electrode covered with electrochemically exfoliated graphene nanosheets", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 12, no. 10, 1 October 2010 (2010-10-01), pages 1419-1422, XP027423679, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2010.07.036 [retrieved on 2010-08-04] the whole document * siehe S.1422, "conclusion"; Fig.1 * -----</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/000647

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012087698	A1	28-06-2012	NONE
US 2011183180	A1	28-07-2011	NONE
WO 2011072940	A1	23-06-2011	CN 102656727 A 05-09-2012 DE 102009054939 A1 22-06-2011 EP 2514009 A1 24-10-2012 US 2012251881 A1 04-10-2012 WO 2011072940 A1 23-06-2011
WO 2009061685	A1	14-05-2009	CN 101849302 A 29-09-2010 JP 2011503804 A 27-01-2011 KR 20100088667 A 10-08-2010 US 2009117467 A1 07-05-2009 WO 2009061685 A1 14-05-2009
US 2012045688	A1	23-02-2012	NONE
US 2012058397	A1	08-03-2012	NONE
WO 2009142924	A2	26-11-2009	CN 102084522 A 01-06-2011 DE 112009001242 T5 07-04-2011 US 2009325071 A1 31-12-2009 WO 2009142924 A2 26-11-2009
WO 2004021477	A1	11-03-2004	AT 315277 T 15-02-2006 AU 2003250125 A1 19-03-2004 CA 2496841 A1 11-03-2004 CN 1679185 A 05-10-2005 DE 10240032 A1 11-03-2004 EP 1532701 A1 25-05-2005 JP 4662768 B2 30-03-2011 JP 2005536860 A 02-12-2005 KR 20050035286 A 15-04-2005 US 2006166085 A1 27-07-2006 WO 2004021477 A1 11-03-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M2/16 H01M2/14 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2012/087698 A1 (NANOTEK INSTR INC [US]; ZHAMU ARUNA [US]; LIU CHEN-GUANG [US]; NEFF DA) 28. Juni 2012 (2012-06-28) das ganze Dokument * siehe [0021] - [0029]: [0039] - [0041]; Figs. 1, 2; Ansprüche *	1-14
X	US 2011/183180 A1 (YU ZHENNING [US] ET AL) 28. Juli 2011 (2011-07-28) * siehe [0008] - [0028]; [0039] - [0052]; [0058]; [0066]; [0088]; Figs. 6a,b,c; Ansprüche * das ganze Dokument	1-14
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
27. Mai 2013	05/06/2013	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Stellmach, Joachim	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/072940 A1 (SB LIMOTIVE CO LTD [KR]; SB LIMOTIVE GERMANY GMBH [DE]; WOEHRLE THOMAS) 23. Juni 2011 (2011-06-23) das ganze Dokument * siehe S.5, Z.25 - S.7, Z.33; Ansprüche *	1-14
X	WO 2009/061685 A1 (ZHAMU ARUNA [US]; JANG BOR Z [US]) 14. Mai 2009 (2009-05-14) das ganze Dokument * siehe Fig.1; S.11, Z.19 - S.12, Z.17; S.14, Z.24 - S.16, Z.11; Ansprüche *	1-14
X	US 2012/045688 A1 (LIU CHENGUANG [US] ET AL) 23. Februar 2012 (2012-02-23) das ganze Dokument * siehe [0019] - [0024]; Fig.1; Ansprüche *	1-14
Y	US 2012/058397 A1 (ZHAMU ARUNA [US] ET AL) 8. März 2012 (2012-03-08) das ganze Dokument * siehe Fig.1, [0037] - [0057]; Ansprüche *	1-14
Y	WO 2009/142924 A2 (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATION [US] GM GLOBAL TECH OPERATIONS INC [US]) 26. November 2009 (2009-11-26) das ganze Dokument * siehe [0004] - [0008]; [0021]- [0031]; Figs.2 - 4; Ansprüche *	1-14
Y	WO 2004/021477 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 11. März 2004 (2004-03-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument * siehe S.11, 6 - 27; S.18, Z.13 - 30; .Ansprüche *	1-14
Y	ZHANG ET AL: "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, Bd. 164, Nr. 1, 22. Dezember 2006 (2006-12-22), Seiten 351-364, XP005812627, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2006.10.065 das ganze Dokument * siehe S.360 -362 *	1-14
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>LEE S H ET AL: "A graphite foil electrode covered with electrochemically exfoliated graphene nanosheets", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 12, Nr. 10, 1. Oktober 2010 (2010-10-01), Seiten 1419-1422, XP027423679, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2010.07.036 [gefunden am 2010-08-04] das ganze Dokument * siehe S.1422, "conclusion"; Fig.1 * -----</p>	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/000647

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012087698	A1	28-06-2012	KEINE
US 2011183180	A1	28-07-2011	KEINE
WO 2011072940	A1	23-06-2011	CN 102656727 A 05-09-2012 DE 102009054939 A1 22-06-2011 EP 2514009 A1 24-10-2012 US 2012251881 A1 04-10-2012 WO 2011072940 A1 23-06-2011
WO 2009061685	A1	14-05-2009	CN 101849302 A 29-09-2010 JP 2011503804 A 27-01-2011 KR 20100088667 A 10-08-2010 US 2009117467 A1 07-05-2009 WO 2009061685 A1 14-05-2009
US 2012045688	A1	23-02-2012	KEINE
US 2012058397	A1	08-03-2012	KEINE
WO 2009142924	A2	26-11-2009	CN 102084522 A 01-06-2011 DE 112009001242 T5 07-04-2011 US 2009325071 A1 31-12-2009 WO 2009142924 A2 26-11-2009
WO 2004021477	A1	11-03-2004	AT 315277 T 15-02-2006 AU 2003250125 A1 19-03-2004 CA 2496841 A1 11-03-2004 CN 1679185 A 05-10-2005 DE 10240032 A1 11-03-2004 EP 1532701 A1 25-05-2005 JP 4662768 B2 30-03-2011 JP 2005536860 A 02-12-2005 KR 20050035286 A 15-04-2005 US 2006166085 A1 27-07-2006 WO 2004021477 A1 11-03-2004