

(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
16. Januar 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/004418 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C01G 53/04,
H01M 4/52

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06947

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juni 2002 (24.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 32 895.8 6. Juli 2001 (06.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): H.C. STARCK GMBH [DE/DE]; Im Schleeke
78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OLBRICH, Armin**
[DE/DE]; Alte Dorfstr. 20, 38723 Seesen (DE).
MEESE-MARKTSCHIEFFEL, Juliane [DE/DE];
Nussanger 8, 38640 Goslar (DE). **STOLLER, Viktor**
[DE/DE]; Am Wildpark 17, 38667 Bad Harzburg (DE).
ERB, Michael [DE/DE]; Gittertor 55, 38259 Salzgitter
(DE). **ALBRECHT, Sven** [DE/DE]; Stoben 2, 38640
Goslar (DE). **GILLE, Gerhard** [DE/DE]; Spitalstr. 8,
38640 Goslar (DE). **MAIKOWSKA, Gerd** [DE/DE];
Bleicheweg 39, 38640 Goslar (DE). **SCHRUMPF, Frank**
[DE/DE]; Lorenz-Biggen-Weg 5, 38642 Goslar (DE).
SCHMOLL, Josef [DE/DE]; Rudolf-Nickel-Weg 3,
38642 Goslar (DE). **JAHN, Matthias** [DE/DE]; Eulen-
burg 7, 38642 Goslar (DE).

(74) Anwalt: **HERBOLD, Matthias**; Bayer Aktienge-
sellschaft, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NICKEL HYDROXIDE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: NICKELHYDROXID UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing nickel hydroxide by means of alkaline precipitation from nickel salt solutions in the presence of complexing agents. The precipitation takes place at at least two different locations in the same mother liquor, the precipitation kinetics differing at the different locations, and the mother liquor is mixed before the agglomeration of the precipitated primary crystals.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Nickelhydroxid durch alkalische Fällung aus Nickelsalzlösungen in Gegenwart von Komplexbildnern beschrieben, wobei die Fällung an mindestens zwei verschiedenen Orten in derselben Mutterlauge bei an den verschiedenen Orten unterschiedlicher Fällungskinetik durchgeführt und die Mutterlauge vor der Agglomeration der gefällten Primärkristalle vermischt wird.



WO 03/004418 A1

Nickelhydroxid und Verfahren zu dessen Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nickelhydroxid
5 und neuartige Nickelhydroxide für den Einsatz als Aktivmasse in wiederaufladbaren
Batterien.

Es ist bekannt, Nickelhydroxide durch Fällung aus Nickelsalzlösungen mit Alkali-
hydroxiden in Gegenwart von Ammoniak bei gleichzeitiger Erzeugung hoher Scher-
10 kräfte in der Fällungslösung herzustellen. Dabei entstehen angenähert kugelförmige
Nickelhydroxid-Teilchen mit Durchmessern zwischen 5 und 15 μm . Die kugelförmigen
Nickelhydroxid-Teilchen sind aus Primärkristallen einer Kristallitgröße in der
Größenordnung von 100 \AA , daraus durch Stapelung gebildeten Sekundärteilchen der
Größenordnung von einigen 100 nm aufgebaut, die wiederum zu den kugelförmigen
15 Tertiärteilchen agglomeriert sind.

Während Größe und Defektstruktur der Primärkristalle unmittelbar durch die
Fällungsbedingungen am Ort des Zusammentreffens der Reaktanten, d.h. von der
lokalen Übersättigung und Keimbildungshäufigkeit, abhängt, sind Größe und
20 Morphologie der Tertiärpartikel im wesentlichen durch die stationären Strömungsbe-
dingungen im Reaktor bestimmt, wobei eine gewisse Abhängigkeit von der Primär-
kristallgröße besteht.

Wiederaufladbare Batterien auf Ni-Basis nutzen den reversiblen Redoxvorgang
25 zwischen Nickel(II)hydroxid und Nickel(III)oxyhydroxid. Das Nickeloxyhydroxid
wird bei der Entladung durch Aufnahme eines Protons aus dem umgebenden Elektro-
lyten und eines Elektrons von der mit der Aktivmasse in Kontakt stehenden Ab-
leiterelektrode zum Nickelhydroxid reduziert, welches zuvor beim Ladevorgang zum
Oxyhydroxid oxidiert wurde.

Eine die Entladecharakteristik der Aktivmasse limitierende Eigenschaft ist die Protonenleitfähigkeit des Materials. Sie wird sowohl durch die Vielzahl von Korngrenzen und Defekten aufgrund des Materialaufbaus aus feinen Kristalliten als auch durch eine Porenstruktur, in die der Elektrolyt eindringen kann, begünstigt.

5

Der oben beschriebene klassische 1-Elektronenschritt (reversible Oxidation von Ni^{2+} zum Ni^{3+} , β -Phasen-Zyklisierung) ist überlagert durch eine durch die Defektstruktur begünstigte partielle Ausbildung von γ -Phasen (α - γ -Zyklisierung mit partieller Oxidation zum Ni^{4+}), die einen 1,67-Elektronen-Schritt erlaubt, so dass die tatsächliche
10 Nickelausnutzung, d.h. die 1-Elektronenschritte pro Nickelatom, den Wert von 100 % übersteigen kann.

Je kleiner die Primärkristallgröße ist, desto höher ist die Anfangs-Lade-/Entlade-Kapazität. Große Primärkristalle führen dagegen zu einer besseren Langzeitstabilität
15 der Lade-/Entlade-Kapazität ("Zyklenbeständigkeit").

Eine weitere wichtige Kenngröße der Nickelhydroxidpulver ist die Klopfdichte, die mit der Tertiärteilchengröße korreliert. Die Tertiärteilchengröße hängt wiederum von der Primärkristallgröße ab, da offenbar bei kleiner Primärteilchengröße die Agglomerate bereits bei kleineren Abmessungen "glatt" erscheinen, d.h. zu wenig Verankerungsmöglichkeiten auf ihrer Oberfläche für die weitere Anlagerung von Primär-
20 bzw. Sekundärteilchen bieten. Ferner kann das Agglomeratwachstum durch einen hohen Ammoniakgehalt aufgrund oberflächlicher Komplexbildung beeinflusst werden.

25

Für die gezielte Beeinflussung der Zusammenführung der Reaktionspartner für die Fällungsreaktion bestehen mehrere Möglichkeiten: Beispielsweise kann bei Einleiten einer Nickelsalzlösung in eine alkalische, Ammoniak enthaltende Lösung durch Wahl des pH-Wertes zwischen 9 und 14 die anfängliche Übersättigung bzw. Keimbildungsrate derart eingestellt werden, dass die gewünschte Primärkristallgröße erhalten wird. Bei Einleiten eines Nickelamminkomplexes, beispielsweise eines
30

Nickelhexamminkomplexsalzes, in den Fällungsreaktor wird die anfängliche Übersättigung der Lösung dadurch verzögert, dass zunächst ein Abbau des Hexamminkomplexions zum Hexaquo-komplexion über mehrere Stufen erforderlich ist, wobei zur Erzielung einer ausreichenden Übersättigung die alkalische Lösung einen höheren pH-Wert aufweisen kann. Zusätzlich besteht die Steuerungsmöglichkeit über die
5 gewählte Temperatur im Fällungsreaktor, wobei höhere Temperaturen zu größeren Primärkristallen führen.

Die gegenläufigen Tendenzen, die die Defekt- und Korngrenzendichten auf die Kurz- und Langzeitkapazität sowie die Verarbeitbarkeit (Elektrodenpastierung) der Nickelhydroxide haben, bestimmen und beschränken letztlich das Leistungsverhalten sphärischer Nickelhydroxide auf den gegenwärtig erreichten Stand. Hinsichtlich der
10 mikroskopischen und mesoskopischen Struktur wird demgemäß das optimale Leistungsverhalten der sphärischen Nickelhydroxide bis dato durch einen Kompromiss erreicht. Die Kristallitgrößen, die eigentlich so klein wie möglich und die Defektdichten, die so hoch wie möglich sein sollten, werden je nach Verfahren so
15 eingestellt, dass ein ausreichend gutes Agglomerierverhalten zu guten Klopfdichten führt und das Langzeitverhalten den Anforderungen an eine hinreichend oft wieder-aufladbare Batterie genügt. Letztlich muss die volumenspezifische Kapazität C_v , die
20 sich formal aus der massenspezifischen Kapazität C_m multipliziert mit der Klopf-dichte ρ_k ergibt, für einen möglichst breiten Bereich an Zyklenzahlen möglichst groß werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Grenzen des bisher erforderlichen
25 Kompromisses zu überwinden. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, langzeitstabile Nickelhydroxide mit höherer volumenspezifischer Kapazität zur Verfügung zu stellen.

Es wurde nun gefunden, dass dies gelingt, wenn die Fällung der Nickelhydroxid-
30 Primärkristalle im wesentlichen zeitgleich bei unterschiedlicher Fällungskinetik derart durchgeführt wird, dass die Primärkristalle unterschiedliche Abmessungen auf-

weisen und die Suspension mit diesen Primärkristallen vor der Agglomeration der Primärkristalle vermischt wird, so dass die Sekundär- und/oder Tertiärteilchen aus Primärkristallen mit breiter Größenverteilung aufgebaut sind. Vorzugsweise wird die unterschiedliche Fällungskinetik an unterschiedlichen Orten in dem Fällungsreaktor erzeugt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dem gemäß ein Verfahren zur Herstellung von sphärischem Nickelhydroxid durch alkalische Fällung aus Nickelsalzlösungen in Gegenwart von Komplexbildnern, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Fällung an mindestens zwei verschiedenen Orten mit unterschiedlicher Fällungskinetik in derselben Mutterlauge stattfindet und die Mutterlauge vor der Agglomeration der gefällten Primärkristalle vermischt wird.

Erfindungsgemäß erfolgt die Agglomeration der Primärkristalle in einem gerührten Behälter, der die Mutterlauge enthält. Die Mutterlauge weist vorzugsweise einen Neutralsalzgehalt in einer Menge von 0,2 bis 2 Mol/l an Alkalisalzen, vorzugsweise Alkalichlorid und/oder Alkalisulfat, 0,2 bis 1 Mol/l Ammoniak sowie 0,08 bis 2, vorzugsweise 0,08 bis 0,15 Mol/l Alkalihydroxid, vorzugsweise Natriumhydroxid, auf.

Erfindungsgemäß werden nun über mehrere, örtlich getrennte Einleitorgane Nickelsalzlösungen derart in die Mutterlauge eingeleitet, dass an den unterschiedlichen, örtlich getrennten Einleitstellen unterschiedliche Fällungsbedingungen erzeugt werden.

Nach einer ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform werden an den örtlich getrennten Einleitstellen Nickelsalzlösungen mit unterschiedlicher Nickelsalzkonzentration eingeleitet.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden an den örtlich getrennten Einleitstellen Nickelsalzlösungen mit unterschiedlicher Temperatur eingeleitet.

- 5 Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden an den örtlich getrennten Einleitstellen Nickelsalzlösungen mit unterschiedlich schneller Vermischung mit der Mutterlauge eingeleitet.

- 10 Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden an den örtlich getrennten Einleitstellen gleichzeitig Alkalilösungen mit unterschiedlichem pH-Wert eingeleitet.

- 15 Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden an den örtlich getrennten Einleitstellen Nickelsalzlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an 3-wertigen Fremdmetallionen mit vom Nickel verschiedenen Ionenradius, die als Kristallwachstumshemmer wirken, eingeleitet. Geeignete Fremdmetallionen sind B, Al, In, Tl, Se, Y, La, Lanthanoide und/oder Bi.

- 20 Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden an den örtlich getrennten Einleitstellen Nickelamminkomplexlösungen mit unterschiedlichem Konzentrationsverhältnis von Ammoniak zu Nickel eingeleitet. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis von Ammoniak zu Nickel an einer Einleitstelle mindestens 4, vorzugsweise mindestens 5, und an einer zweiten Einleitstelle maximal 2, vorzugsweise maximal 1, insbesondere bevorzugt etwa 0. An einer dritten und weiteren
25 Einleitstelle liegt das Ammoniak zu Nickel-Verhältnis zwischen den beiden oben genannten Extremen.

- 30 Alle die genannten Maßnahmen bewirken an den örtlich getrennten Einleitstellen eine unterschiedliche Fällungskinetik und damit die Erzeugung unterschiedlich großer Primärkristalle. Die Wirkung im Hinblick auf die unterschiedliche Fällungskinetik wird vorzugsweise dadurch verstärkt, dass mehrere der Maßnahmen unter-

schiedliche Konzentrationen, unterschiedliche Temperatur, unterschiedliche Vermischungsgeschwindigkeit, unterschiedlicher pH-Wert und unterschiedliche Komplexierung im Sinne einer Verstärkung des Unterschiedes der Fällungskinetik an den jeweiligen Einleitstellen kombiniert werden.

5

So ist es besonders bevorzugt, wenn die Lösung mit dem höchsten Ammoniak-Nickel-Verhältnis eine geringere Nickelkonzentration aufweist als die Lösung mit dem geringsten Ammoniak-Nickel-Verhältnis.

10

Ferner wird der Unterschied in der Fällungskinetik dadurch erhöht, dass die Lösung mit dem geringsten Ammoniak-Nickel-Verhältnis bei höherer Temperatur eingeleitet wird, als die Lösung mit dem höheren Ammoniak-Nickel-Verhältnis.

15

Ferner kann der Unterschied in der Fällungskinetik an den örtlich getrennten Einleitstellen dadurch erhöht werden, dass die Lösung mit dem geringsten Ammoniak-Nickel-Verhältnis schneller mit der Mutterlauge vermischt wird, als die Lösung mit höherem Ammoniak-Nickel-Verhältnis.

20

Darüber hinaus kann der Unterschied in der Fällungskinetik dadurch erhöht werden, dass an der Einleitstelle für die Lösung mit dem geringsten Ammoniak-Nickel-Verhältnis ein höherer pH-Wert erzeugt wird, als an den Stellen mit höherem Ammoniak-Nickel-Verhältnis.

25

Erfindungsgemäß kann die Einleitung in die Mutterlauge im gerührten Behälter selbst oder in einer außerhalb des Behälters geführten Schlaufenleitung, über die die Mutterlauge umgepumpt wird durch mehrere hintereinander in der Schlaufenleitung angeordnete Einleitorgane durchgeführt werden.

30

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt, wobei in dem gerührten Behälter eine Mutterlauge suspension mit 25 - 125 g/l Nickelhydroxid aufrechterhalten wird. Dies kann durch geeignete Abtrennungen der

Mutterlauge aus der Suspension mittels geeigneter Filter, Zyklone oder Zentrifugen erfolgen. Beispielweise erfolgt die Fraktionierung derart, dass Nickelhydroxidteilchen mit einem Durchmesser von 5 bis 20 μm als Produkt gewonnen wird, eine Fraktion mit kleineren Nickelhydroxid-Teilchen in den gerührten Behälter zurückgeführt wird und eine dritte Fraktion aus im wesentlichen von Nickelhydroxid befreiter Mutterlauge aus dem Prozess ausgeschleust wird.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Nickelhydroxide, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind. Die Herstellung des Nickelhydroxids durch alkalische Fällung, wobei diese an mindestens zwei verschiedenen Orten mit unterschiedlicher Fällungskinetik in derselben Mutterlauge durchgeführt wird, führt zur Erzeugung unterschiedlich großer Primärkristalle. Die erfindungsgemäßen Nickelhydroxide weisen daher eine Teilchengrößenverteilung der Primärkristalle auf, die multimodal, d.h. mindestens bimodal ist. Die Modalität der Teilchengrößenverteilung entspricht in der Regel der Anzahl der Orte mit unterschiedlicher Fällungskinetik, an denen die alkalische Fällung durchgeführt wird.

Die Nickelhydroxide zeichnen sich beim Einsatz als Aktivmasse in wiederaufladbaren Batterien durch eine hohe Volumenkapazität und hohe Zyklenstabilität aus. In offenen Testzellen wird eine Kapazität von mindestens 107 %, vorzugsweise von mindestens 108 % bezogen auf den 1-Elektronenschritt des Nickels im 2. Lade-/Entladezyklus erhalten.

Bei der Bestimmung der Kapazität in offenen Testzellen wird wie folgt vorgegangen: Zur Herstellung von Elektrodenrohlingen werden aus Nickelschaum mit einem Loch-eisen (Durchmesser: 35 mm) runde Scheiben ausgestanzt, aus Nickelblech (Reinheit 99,0 %) schmale Streifen (ca. 4 mm breit) abgeschnitten und mit einem Punktschweißgerät tangential an die Nickelschaumscheiben angeschweißt.

Zur Herstellung einer Paste für die negativen Elektroden werden 100,0 g Metallhydrid-Pulver, 3,0 g Ni-Pulver, 16,0 g Carboxymethylcellulose-Lösung (5

gew.-%ig), 5,0g vollentionisiertes Wasser und 5,2g Teflonlösung (Dyneon® TF 5032 PTFE; 60 gew.-%ig) verwendet. Zunächst werden die Bestandteile der Paste mit Ausnahme der Teflonlösung vermischt, dann wird die Teflonlösung hinzugegeben und nochmals vermischt. Die Paste wird mit einem Spatel auf 2 Nickelschaum-
5 Elektroden pastiert, die Elektroden getrocknet und mit einem Druck von $15 \cdot 10^4 \text{N}$ gepresst.

Die Nickelblech-Streifen zweier negativer Elektroden werden so zusammengesweißt, dass sich die Ni-Schäume und die Nickelblech-Streifen direkt übereinander
10 befinden.

Zur Herstellung der positiven Elektroden werden bei Verwendung von nicht-beschichteten Nickelhydroxiden 20,0 g Nickelhydroxid, 2,0 g Cobaltsuboxid, 4,0 g Carboxymethylcellulose-Lösung (5 gew.-%ig), 2,2 g vollentionisiertes Wasser und
15 1,1 g Teflonlösung (Dyneon® TF 5032 PTFE; 60 gew.-%ig) verwendet. Bei Einsatz beschichteter Nickelhydroxide werden 22,0 g Nickelhydroxid ohne Zusatz von Cobaltsuboxid eingesetzt, die anderen Mengenteile der Paste bleiben gleich. Die Bestandteile der Paste mit Ausnahme der Teflonlösung werden vermischt, dann wird die Teflonlösung hinzugegeben und nochmals vermischt. Die Paste wird mit dem
20 Spatel in die Nickelschaum-Elektrode einpastiert, die Elektrode getrocknet, mit einem Druck von $15 \cdot 10^4 \text{N}$ gepresst, in ein Polypropylenvlies als Separator eingewickelt und der Separator am Rand verschweißt. Die Elektroden werden zu einem Paket gestapelt (die positive Elektrode in der Mitte und die beiden negativen Elektroden oben und unten) und dieses Elektrodenpaket ebenfalls mit Polypropylenvlies
25 als Separator eingewickelt und am Rand verschweißt.

Das Elektrodenpaket wird zusammen mit 5 Silicongummischeiben in die Messzelle eingebaut (die Silicongummischeiben dienen als Platzhalter und sollen den Druck der verschlossenen Messzelle auf die Elektrodenflächen übertragen). Die Messzelle wird
30 mit einem Deckel verschlossen und mit Schrauben mit einem Drehmoment von

2 Nm angezogen. Als Elektrolyt werden 5 ml einer Alkalihydroxid-Lösung (7,2 M KOH und 1,0 M LiOH) in die Messzelle eingefüllt.

Für die Messung wird die positive Elektrode (Nickelhydroxid-Elektrode) als Arbeits-
5 elektrode und die negative Elektrode (Metallhydrid-Elektrode) als Gegenelektrode
angeschlossen. Als Standard-Messprogramm wird über 50 Zyklen für 15 h mit einer
Stromstärke von 0,1 C geladen, wodurch sich eine 1,5-fache Überladung ergibt, und
mit der gleichen Stromstärke bis 1,0 V entladen.

10 Die hohe Zyklenstabilität zeigt sich darin, dass das Nickelhydroxid auch im 30.
Lade-/Entladezyklus noch eine Kapazität von mindestens 95 %, vorzugsweise von
mindestens 98 % bezogen auf den 1-Elektronenschritt des Nickels aufweist.

Aufgrund dieser Eigenschaften kann das Nickelhydroxid beispielsweise als Aktiv-
15 masse in wiederaufladbaren Batterien eingesetzt werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Figuren ohne Beschränkung der All-
gemeinheit weiter erläutert:

20 Fig. 1 zeigt ein erste Ausführungsform der Erfindung, wobei die unterschiedliche
Fällungskinetik an den örtlich getrennten Einleitstellen durch Einleitung
unterschiedlich konzentrierter Nickelsalzlösungen bzw. Nickelsalzlösungen
mit unterschiedlichem Komplexierungsgrad erfolgt.

25 Fig. 2 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, bei der die unterschiedliche
Fällungskinetik durch unterschiedlich schnelle Vermischung der Nickelsalz-
lösung mit der Mutterlauge an den örtlich getrennten Einleitstellen erfolgt.

Fig. 2a zeigt perspektivisch ein Detail A der Figur 2.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, nach der an den örtlich getrennten Einleitstellen ein unterschiedlicher pH-Wert erzeugt wird.

5 Fig. 4 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung unter Einsatz eines Schlaufenreaktors.

Figur 1 zeigt den die Mutterlauge enthaltenden Behälter 1, der eine Thermostatisierung 2 und einen Rührer 3 aufweist. In den Behälter 1 wird über Leitung 4 Nickel-
salzlösung nach Auftrennung in die Teilströme 41, 42 und 43 eingeleitet. Über
10 Leitung 51 wird Ammoniak-Lösung und über Leitung 9 Alkalihydroxidlösung in die Mutterlauge eingeleitet. Die Nickelhydroxid-teilchen-haltige Mutterlaugensuspension läuft über Leitung 8 über.

Zur Darstellung unterschiedlicher Fällungskinetiken an den Einleitstellen (I), (II) und
15 (III) werden über die Zufuhrleitungen 71, 72 und 73 Nickelsalzlösungen mit unterschiedlicher Konzentration und/oder unterschiedlichem Amminkomplexierungsgrad eingeleitet. Dies kann einerseits dadurch erfolgen, dass bei geschlossenem Ventil 62 über Leitung 6 die Teilströme 41 und 42 der Nickelsalzlösung mit unterschiedlichen Mengen an Verdünnungslösung 52 bzw. 53 vermischt werden, bzw. bei geschlossenem Ventil 61 und geöffnetem Ventil 62 mit unterschiedlichen Mengen Ammoniak-
20 lösung vermischt werden.

Figur 2 zeigt eine Darstellung analog Figur 1, wobei gleiche Bezugszeichen analoge Elemente bezeichnen. Ein Nickelsalzteilstrom wird über den Hohlrührer (Leitung 73)
25 eingeleitet, wobei eine besonders schnelle Vermischung mit der Mutterlauge im Bereich der Einleitstellen (III) erfolgt. Der Nickelsalzteilstrom 41 mündet über Leitung 71 in einem zur Achse des Rührers 3 tangentialem Strömungsrohr 81, in das wie durch Pfeile 82 (Figur 2a) angedeutet, Mutterlauge eintritt, so dass der Teilstrom 41 während der Keimbildungsphase lediglich mit der durch das Strömungsrohr 81 hindurchtretenden Mutterlauge vermischt wird. An den Einleitstellen (I) und (III)
30 werden demgemäß stark unterschiedliche Vermischungsgeschwindigkeiten und

damit Fällungskinetiken bewirkt. Die Teilströme 41, 42 und 43 können auch einen unterschiedlichen Amminokomplexierungsgrad durch Vermischung mit unterschiedlichen Teilmengen Ammoniaklösung 52 und 53 aufweisen.

5 Figur 3 zeigt eine analoge Darstellung wie Fig. 2, wobei hier die unterschiedliche Fällungskinetik an den Einleitstellen (I), (II) und (III) für die Nickelsalzteilstrome 41, 42 und 43 dadurch erzeugt wird, dass an den Einleitstellen (II) und (III) ein unterschiedlicher pH-Wert dadurch erzeugt wird, dass konzentrisch zur Einleitung der Nickelsalzlösungen Alkalihydroxidlösungen mit unterschiedlichem pH-Wert einge-
10 leitet werden. Dies erfolgt durch Aufteilung der Alkalihydroxidleitung 9 in Teilströme 91, 92 und 93, gegebenenfalls unter Verdünnung mittels einer Verdünnungslösung 100, vorzugsweise aus rückgeführter Mutterlauge.

15 Figur 4 zeigt eine weitere Ausführungsform zur Herstellung des erfindungsgemäßen Produktes bei der ein als Treibstrahlreaktor ausgebildeter Schlaufenreaktor mit externer Schlaufe 110, die eine Pumpe 111 und einen Wärmetauscher 112 aufweist, eingesetzt wird. Die Schlaufe 110 weist Zuleitungen für Alkalilauge 9, für Ammoniaklösung 6 sowie für unterschiedlich amminokomplexierte Nickelsalzlösungen 71, 72 und 73 auf, wobei an den Einleitstellen (I), (II) und (III) eine unter-
20 schiedliche Fällungskinetik erzeugt wird. Die Agglomerierung erfolgt in dem zylindrischen Behälter 1, in den die Primärteilchensuspension über eine Düse 113 unter Erzeugung lokal hoher hydrodynamischer Scherleistung injiziert wird. Der austeroide Kopf 114 des Mutterlaugebehälters 1 ist für evtl. Verdampfungsvorgänge zur Einstellung der Feststoffdichte und Entfernung von überschüssigem Ammoniak
25 ausgelegt.

Die Erfindung wird weiterhin durch die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert:

Beispiele

(Erfindungsgemäßes) Beispiel 1

5 In einen Rührreaktor gemäß Fig. 1 mit einem Nutzvolumen von 20 l werden bei einer konstanten Temperatur von 60°C und einer Rührerdrehzahl von 800 Umdrehungen pro Minute (upm) über die Zuleitung 4 1 l/h einer Nickelsalzlösung mit 105,4 g/l NiSO₄ und 35 g/l NaCl so in Teilströme aufgeteilt, dass der Nickelteilstrom 41 150 ml/h, der Nickelteilstrom 42 250 ml/h und der Nickelteilstrom 43 600 ml/h be-
10 trägt. Über die Zuleitung 6 werden dem Reaktorsystem 80 ml/h wässrige Ammoniaklösung mit einer Ammoniakkonzentration von 200 g/l zugeführt und so in Teilströme aufgeteilt, dass der Ammoniakstrom 53 zu 30 ml/h, der Ammoniakteilstrom 52 zu 40 ml/h und der Ammoniakteilstrom 51 zu 10 ml/h eingestellt wird. Über die Zuleitung 9 wird der Reaktor mit 2 l/h wässriger, neutralsalzhaltiger Natronlauge mit
15 einer NaOH-Konzentration von 35 g/l NaOH und 20 g/l NaCl beschickt. Während der gesamten Versuchsdauer werden über einen, in die Reaktorsuspension gehängten PP-Membranfilterschlauch 2 l/h klare Mutterlauge aus dem Reaktor abgepumpt, um den Feststoffgehalt im Reaktor zu erhöhen. Nachdem der Reaktor einen stationären Zustand erreicht hat, wird die ablaufende eingedickte Suspension über einen Zeit-
20 raum von 12 h kontinuierlich über eine Labornutsche filtriert und anschließend der Filterkuchen zunächst mit 1 l Wasser, 1,5 l Waschwasser mit 0,5 g NaOH/l und nochmals mit 1,5 l Wasser gewaschen. Nach 24-stündigem Trocknen im Trockenschrank bei 60°C erhält man 765 g eines gut fließfähigen, dunkelgrünen Nickelhydroxids mit einem D₅₀-Wert der Teilchengrößenverteilung von 11,8 µm und einer
25 mittleren Kristallitgröße von 80 Å, welches in offenen Testzellen eine Kapazität von 109 %, bezogen auf den 1-Elektronenschritt (EES) des Nickels im 2. Zyklus und eine Kapazität von 99 % im 50. Zyklus aufweist.

(Vergleichs-) Beispiel 2

Das erfindungsgemäße Beispiel 1 wird wiederholt, aber mit dem Unterschied, dass die Ventile im Feed-Zuleitungssystem so geschaltet werden, dass die gesamte Nickellösung direkt über Leitung 43 in den Reaktor fließt und eine Mischung der Ammoniaklösung mit der Nickellösung vor Eintritt in den Reaktor vermieden wird. Alle anderen Reaktorbedingungen entsprechen dem erfindungsgemäßen Beispiel 1, und nach Erreichen des stationären Zustandes wird wieder über 12 Stunden gesammelt und das Produkt analog aufgearbeitet. Man erhält 771 g fließfähiges Nickelhydroxid mit einem D_{50} -Wert der Teilchengrößenverteilung von $10,2 \mu\text{m}$ und einer mittleren Kristallitgröße von 58 \AA , welches in offenen Testzellen eine Kapazität von 105 % EES im 3. Zyklus und eine Kapazität von 84 % im 50. Zyklus aufweist.

(Vergleichs-) Beispiel 3

Das erfindungsgemäße Beispiel 1 wird wiederholt, nur mit dem Unterschied, dass die Ventile im Feed-Zuleitungssystem so geschaltet werden, dass die gesamte Nickellösung direkt über Leitung 42 und die gesamte Ammoniaklösung über Leitung 53 fließt, so dass der gesamte Nickelzustrom vor Eintritt in den Reaktor mit der gesamten Ammoniaklösung gemischt wird. Alle anderen Reaktorbedingungen entsprechen dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 und nach Erreichen des stationären Zustandes wird wieder über 12 Stunden gesammelt und das Produkt analog aufgearbeitet. Man erhält 762 g fließfähiges Nickelhydroxid mit einem D_{50} -Wert der Teilchengrößenverteilung von $13,6 \mu\text{m}$ und einer mittleren Kristallitgröße von 158 \AA , welches in offenen Testzellen eine Kapazität von 76 % EES im 3. Zyklus und eine Kapazität von 81 % im 10. Zyklus aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Nickelhydroxid durch alkalische Fällung aus Nickelsalzlösungen in Gegenwart von Komplexbildnern, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung an mindestens zwei verschiedenen Orten mit unterschiedlicher Fällungskinetik in derselben Mutterlauge durchgeführt und die Mutterlauge vor der Agglomeration der gefällten Primärkristalle vermischt wird.
5
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die unterschiedliche Fällungskinetik durch unterschiedliche Nickelionenkonzentration, unterschiedliche Alkalihydroxidkonzentration, unterschiedliche Komplexbildnerkonzentration, unterschiedliche Temperatur, unterschiedlich schnelle Vermischung mit der Mutterlauge und/oder durch unterschiedliche Fremdmetallionenkonzentration erzeugt wird.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Nickelamminkomplex-Lösungen $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$ in eine alkalische Mutterlauge eingeleitet werden, wobei an verschiedenen Orten Lösungen mit unterschiedlichem mittleren Komplexierungsgrad n eingeleitet werden.
20
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der unterschiedliche Komplexierungsgrad n durch unterschiedliche Temperatur und/oder unterschiedliches Ni/NH₃-Verhältnis der Lösungen erzeugt wird.
25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass an den unterschiedlichen Orten jeweils eine Nickelsalzlösung und eine alkalische Lösung eingeleitet wird, wobei die Alkalihydroxidkonzentration der alkalischen Lösungen unterschiedlich ist.
30

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nickelsalzlösungen und die alkalischen Lösungen konzentrisch eingeleitet werden.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Fremdmetallionen 3-wertige Ionen mit stark von Ni unterschiedlichem Ionenradius wie B, Al, In, Tl, Sc, Y, La, Lanthanoide und/oder Bi in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% bezogen auf Ni eingesetzt werden.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der Einleitstellen mit einem Strömungsrohr versehen ist, so dass zunächst nur eine Vermischung mit einem lokal abgeschirmten Teil der Mutterlauge erfolgt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass an zumindest einer Einleitstelle die Einleitung unter erhöhter Turbulenz erfolgt.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zur Optimierung der anwendungstechnischen Eigenschaften des Nickelhydroxid-Materials in der Elektrode zweiwertige Dotiersubstanzen wie Co, Zn, Mg, Ca, Sr und/oder Ba in Mengen von 0,3 bis 7 Gew.-% in das Nickelhydroxid eingebaut werden.
- 25 11. Nickelhydroxid, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärkristalle eine Teilchengrößenverteilung aufweisen, die mindestens bimodal ist.
- 30 12. Nickelhydroxid gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickelhydroxid eine Kapazität von mindestens 107 % bezogen auf den 1-Elektronenschritt des Nickels im 2. Lade-/Entladezyklus aufweist.

13. Nickelhydroxid gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapazität im 2. Lade-/Entladezyklus mindestens 108 % beträgt.
14. Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickelhydroxid eine Kapazität von mindestens 95 % bezogen auf den 1-Elektronenschritt des Nickels im 30. Lade-/Entladezyklus aufweist.
15. Verwendung von Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 11 bis 14 als Aktivmasse in wiederaufladbaren Batterien.

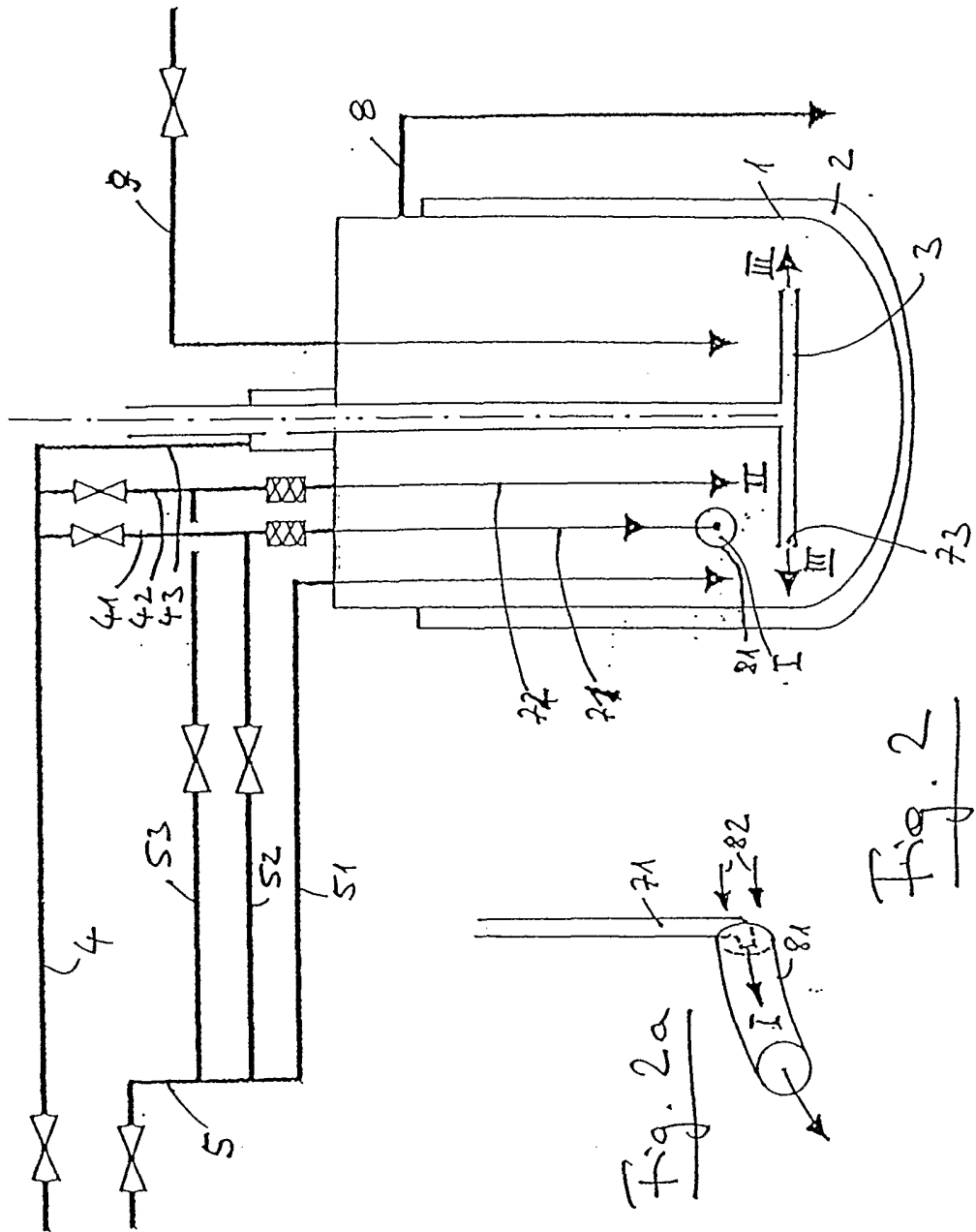


Fig. 2a

Fig. 2

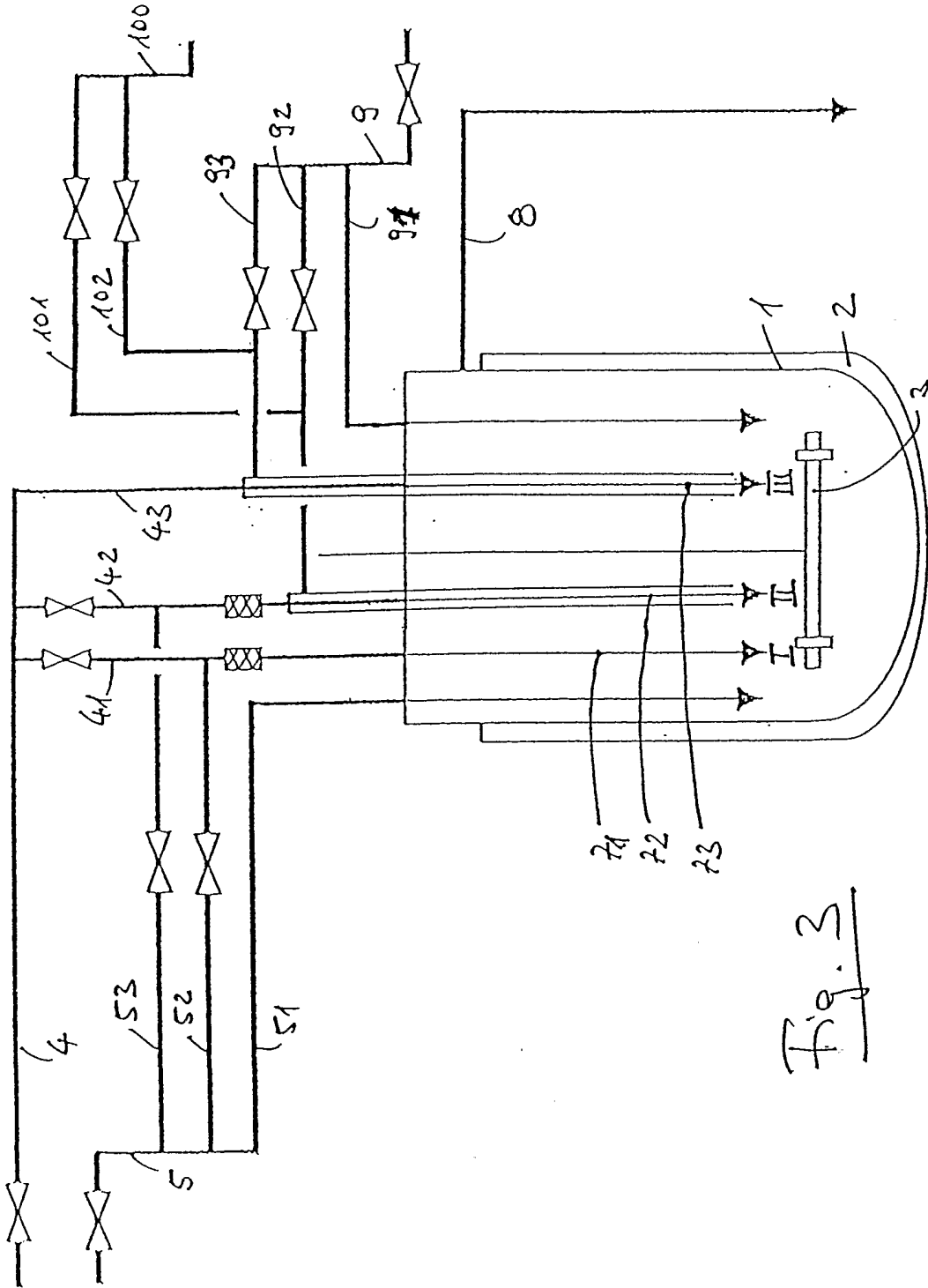


Fig. 3

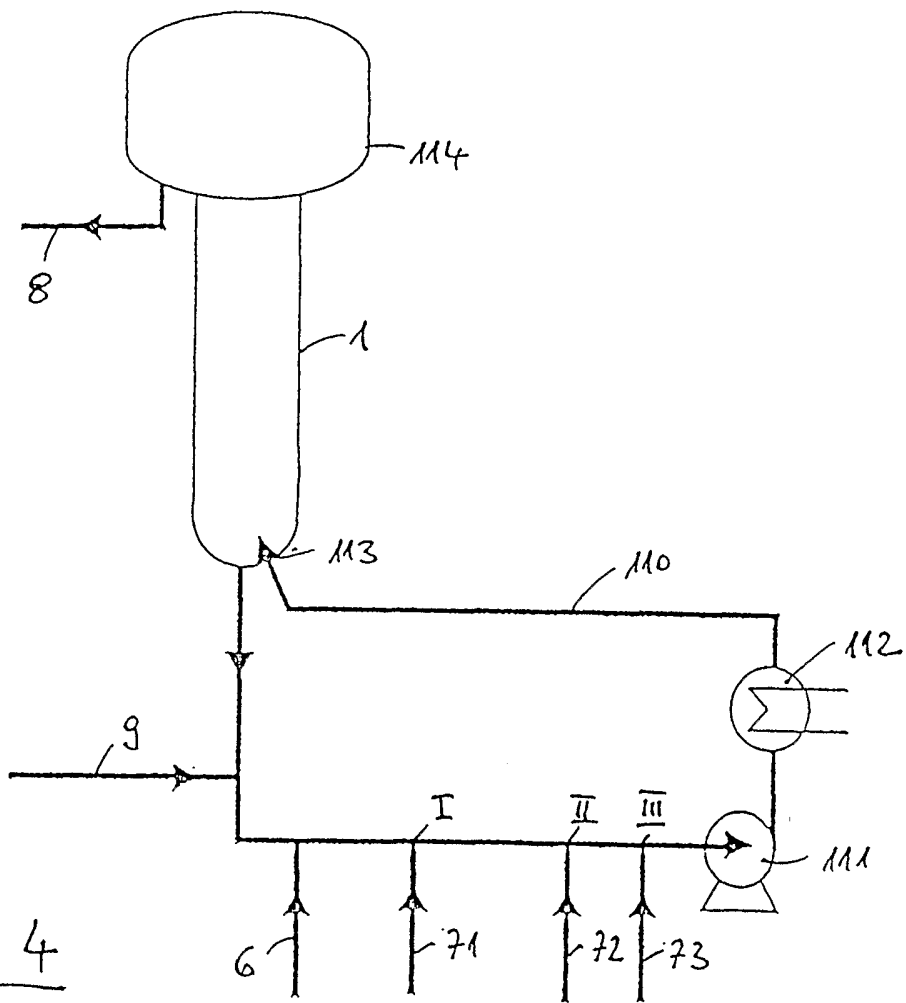


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/06947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01G53/04 H01M4/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01G 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 856 899 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 5 August 1998 (1998-08-05) claims 1-3 page 4, line 7-34 examples 1,3 figure 1	1-10
A	US 5 498 403 A (SHIN DONG-YUP) 12 March 1996 (1996-03-12) claims 1,2 column 2, line 49-60 column 3, line 3-16 column 3, line 66 -column 4, line 11 examples figure 1	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 September 2002

18/09/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer
Rhodes, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06947

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 103 526 A (STARCK H C GMBH CO KG) 30 May 2001 (2001-05-30) claims 1,6,7 page 2, line 22-27 page 5, line 24 examples -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06947

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0856899	A	05-08-1998	JP 9306487 A	28-11-1997
			JP 11025965 A	29-01-1999
			CN 1195897 A	14-10-1998
			EP 0856899 A2	05-08-1998
			US 6129902 A	10-10-2000
			US 6284215 B1	04-09-2001
US 5498403	A	12-03-1996	KR 148827 B1	15-10-1998
			JP 9139206 A	27-05-1997
EP 1103526	A	30-05-2001	DE 19957456 A1	31-05-2001
			BR 0005624 A	10-07-2001
			CN 1298211 A	06-06-2001
			EP 1103526 A2	30-05-2001
			JP 2001189153 A	10-07-2001
			SG 83823 A1	16-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/06947

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C01G53/04 H01M4/52		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C01G 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, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 856 899 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 5. August 1998 (1998-08-05) Ansprüche 1-3 Seite 4, Zeile 7-34 Beispiele 1,3 Abbildung 1	1-10
A	US 5 498 403 A (SHIN DONG-YUP) 12. März 1996 (1996-03-12) Ansprüche 1,2 Spalte 2, Zeile 49-60 Spalte 3, Zeile 3-16 Spalte 3, Zeile 66 -Spalte 4, Zeile 11 Beispiele Abbildung 1	1-10
----- -/--		
<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* älteres Dokument, 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 das 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 anderen 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 4. September 2002		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 18/09/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rhodes, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 103 526 A (STARCK H C GMBH CO KG) 30. Mai 2001 (2001-05-30) Ansprüche 1,6,7 Seite 2, Zeile 22-27 Seite 5, Zeile 24 Beispiele -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06947

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0856899	A	05-08-1998	JP	9306487 A	28-11-1997
			JP	11025965 A	29-01-1999
			CN	1195897 A	14-10-1998
			EP	0856899 A2	05-08-1998
			US	6129902 A	10-10-2000
			US	6284215 B1	04-09-2001
US 5498403	A	12-03-1996	KR	148827 B1	15-10-1998
			JP	9139206 A	27-05-1997
EP 1103526	A	30-05-2001	DE	19957456 A1	31-05-2001
			BR	0005624 A	10-07-2001
			CN	1298211 A	06-06-2001
			EP	1103526 A2	30-05-2001
			JP	2001189153 A	10-07-2001
			SG	83823 A1	16-10-2001