

(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
10. Juni 2010 (10.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/063480 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/008673

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Dezember 2009 (04.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 063 552.9
5. Dezember 2008 (05.12.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **VARTA MICROBATTERY GMBH**
[DE/DE]; Am Leinufer 51, 30419 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOLLER, Stefan**
[AT/AT]; Jakoministrasse 28/15, A-8010 Graz (AT).
PICHLER, Stefan [AT/AT]; Oberneudorf 71, A-8162
Passail (AT). **FUCHSBIHLER, Bernd** [AT/AT]; Au-
weg 12, A-8605 Karpfenberg (AT). **UHLIG, Frank** [DE/
AT]; Floraquellweg 69A, 8051 Graz (AT). **WURM, Ca-
lin** [RO/DE]; Schönenbergstrasse 53, 73479 Ellwangen
(DE). **WÖHRLE, Thomas** [DE/DE]; Banzhaldenstr. 20,

70469 Stuttgart (DE). **WINTER, Martin** [DE/DE]; Al-
turnstrasse 11, 48149 Münster (DE).

(74) Anwalt: **RUFF, WILHELM, BEIER, DAUSTER &
PARTNER**; Postfach 10 40 36, 70035 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

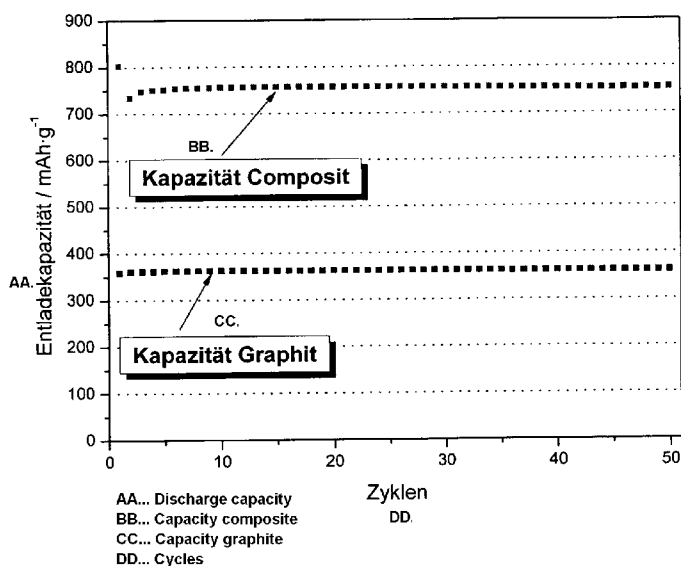
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: NEW ELECTRODE-ACTIVE MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENTS

(54) Bezeichnung : NEUES ELEKTRODENAKTIVMATERIAL FÜR ELEKTROCHEMISCHE ELEMENTE

Fig. 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing active material for the electrode of an electrochemical element, comprising the steps of (1) providing carbon particles, (2) applying a silicon precursor onto the surface of the carbon particle and (3) thermally breaking down the silicon precursor to form metal silicon. The invention furthermore relates to an electrochemical active material that can be produced according to a said method, to an electrode having said active material, and to an electrochemical element having at least one said electrode.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Aktivmaterial für die Elektrode eines elektrochemischen Elements, umfassend die Schritte (1) Bereitstellen von Kohlenstoffpartikeln, (2) Aufbringen eines Silizium-Precursors auf die Oberfläche der Kohlenstoffpartikel und (3) thermisches Zersetzen des Silizium-Precursors unter Bildung von metallischem Silizium. Des weiteren werden ein nach einem solchen Verfahren herstellbares elektrochemisches Aktivmaterial, eine Elektrode mit einem solchen Aktivmaterial und ein elektrochemisches Element mit mindestens einer solchen Elektrode beschrieben.



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

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

Beschreibung

Neues Elektrodenaktivmaterial für elektrochemische Elemente

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aktivmaterial für die Elektroden eines elektrochemischen Elements, ein Verfahren zur Herstellung des Aktivmaterials sowie eine Elektrode mit einem solchen Aktivmaterial und ein elektrochemisches Element mit mindestens einer solchen Elektrode.

Wiederaufladbare Lithiumbatterien, in denen metallisches Lithium als negatives Elektrodenmaterial verwendet wird, weisen bekanntlich eine sehr hohe Energiedichte auf. Allerdings ist es auch bekannt, dass bei der Zyklisierung (Laden und Entladen) von solchen Batterien eine ganze Reihe von Problemen auftreten können. So führen unvermeidbare Nebenreaktionen von metallischem Lithium mit der Elektrolytlösung zu einer Belegung der Lithiumoberfläche mit Zersetzungsprodukten, die die Prozesse der Lithiumabscheidung und -auflösung beeinflussen können. In extremen Fällen kann es auch zur Bildung von Dendriten kommen, durch die unter Umständen der Elektrodenseparator beschädigt werden kann. Struktur und Zusammensetzung der durch die Nebenreaktionen gebildeten Oberflächenschicht auf dem metallischen Lithium, die oft auch als solid electrolyte interface (SEI) bezeichnet wird, hängen in der Regel wesentlich vom Lösungsmittel und vom Leitsalz ab. Aus der Bildung eines solchen SEI resultiert in der Regel immer eine Erhöhung des inneren Widerstandes der Batterie, wodurch Ladungs- und Entladungsvorgänge stark behindert werden können.

Aus diesem Grund ist man bereits seit längerem auf der Suche nach Aktivmaterialien insbesondere für die negativen Elektroden galvanischer Elemente, bei denen die genannten Probleme nicht auftreten, die jedoch die Konstruktion von Batterien mit akzeptablen Energiedichten erlauben.

Die negativen Elektroden aktuell erhältlicher Lithium-Ionen-Batterien weisen häufig eine negative Elektrode auf Basis von Graphit auf. Graphit ist in der Lage, Lithium-Ionen zu interkalieren und auch zu desorbieren. Die Bildung von Dendriten wird dabei in der Regel nicht beobachtet. Allerdings ist die Fähigkeit von Graphit zur Aufnahme von Lithium-Ionen beschränkt. Die Energiedichte von Batterien mit solchen Elektroden ist deshalb relativ beschränkt.

Ein Material, das vergleichsweise große Mengen an Lithium-Ionen interkalieren kann, ist metallisches Silizium. Unter Bildung der $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ -Phase kann theoretisch eine Menge an Lithium-Ionen aufgenommen werden, die die vergleichbare Menge bei einer Graphitelektrode um mehr als das Zehnfache überschreitet. Problematisch ist jedoch dabei, dass die Aufnahme einer solch großen Menge an Lithium-Ionen mit einer außerordentlich hohen Volumenänderung einhergehen kann (bis zu 300 %), die sich wiederum sehr negativ auf die mechanische Integrität von Elektroden mit Silizium als Aktivmaterial auswirken kann.

Um diesem Problem Herr zu werden, wurde in der Vergangenheit der Ansatz verfolgt, möglichst kleine Siliziumpartikel als Aktivmaterial einzusetzen (insbesondere Partikel mit einer mittleren Partikelgröße deutlich unter 1 μm , also Nanopartikel). Bei derart kleinen Partikeln sind die absolut auftretenden Volumenänderungen relativ klein, so dass die Partikel dabei nicht zerbrechen.

Allerdings wurde festgestellt, dass die bei der Lithiierung von Silizium gebildeten intermetallischen Phasen ein ähnlich stark reduzierendes Potenzial aufweisen wie metallisches Lithium selbst. Deshalb kommt es auch hier zur Bildung eines SEI. Da die spezifische Oberfläche eines Aktivmaterials, das große Mengen an Nanopartikeln enthält, sehr groß ist, wird bei der Bildung des SEI eine entsprechend große Menge an Elektrolyt und Lithium verbraucht. Dadurch bedingt muss wiederum die positive Elektrode grundsätzlich überdimensioniert werden, was in der

Folge die Energiedichte einer entsprechenden Lithium-Ionen-Zelle beträchtlich senkt und den Vorteil der hohen Energiedichte der negativen Elektrode zumindest teilweise kompensiert.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein neues, alternatives Elektrodenaktivmaterial aufzufinden und bereitzustellen, das den Bau von Batterien mit relativ hoher Energiedichte ermöglicht, das zugleich jedoch weniger Nachteile aufweist, als die aus dem Stand der Technik bekannten Aktivmaterialien, die oben genannt sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und das Aktivmaterial mit den Merkmalen des Anspruchs 7. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 6 angegeben. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Aktivmaterials finden sich in den Ansprüchen 8 bis 12. Des weiteren sind auch die Elektroden und das elektrochemische Element gemäß den Ansprüchen 13 bis 15 von der vorliegenden Erfindung umfasst. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Über das erfindungsgemäße Verfahren können Aktivmaterialien erhalten werden, die sich hervorragend für den Einsatz in Elektroden, insbesondere in negativen Elektroden, von elektrochemischen Elementen eignen. Bevorzugte Anwendungsfelder sind vor allem Elektroden für wiederaufladbare Batterien mit Lithium-Ionen- und Lithium-Polymer-Technologie. Unter dem Begriff „Aktivmaterial“ soll dabei allgemein ein Material verstanden werden, das in einem elektrochemischen Element unmittelbar in den Prozess der Umwandlung chemischer in elektrische Energie eingreift. Im Falle einer Lithium-Ionen-Batterie können beispielsweise Lithium-Ionen in das Aktivmaterial einer negativen Elektrode unter Aufnahme von Elektronen eingelagert und unter Abgabe von Elektronen wieder desorbiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst zumindest drei Schritte, nämlich

- (1) das Bereitstellen von Kohlenstoffpartikeln,
- (2) das Aufbringen eines Silizium-Precursors auf die Oberfläche der Kohlenstoffpartikel und
- (3) das thermische Zersetzen des Silizium-Precursors unter Bildung von metallischem Silizium.

Bei dem so erhältlichen Aktivmaterial handelt es sich also um ein Kompositmaterial auf Basis von Kohlenstoffpartikeln, auf deren Oberfläche metallisches Silizium abgeschieden wurde.

Bei den Kohlenstoffpartikeln kann es sich insbesondere um Graphitpartikel, um CNTs (Kohlenstoff-Nanoröhrchen) oder um Mischungen aus beiden handeln. Bei der Wahl der Graphitpartikel ist man grundsätzlich nicht beschränkt, so können grundsätzlich alle Graphitpartikel zum Einsatz kommen, die auch in aus dem Stand der Technik bekannten Graphitelektroden verwendet werden können. Bei CNTs handelt es sich bekanntlich um mikroskopisch kleine röhrenförmige Gebilde aus Kohlenstoff, in die ebenfalls Lithium-Ionen eingelagert werden können. Zur Verwendung als Aktivmaterialien geeignete CNTs sind beispielsweise in der WO 2007/095013 beschrieben.

Unter dem Begriff Silizium-Precursor ist im Rahmen der vorliegenden Anmeldung grundsätzlich jede Substanz bzw. jede chemische Verbindung zu verstehen, die insbesondere durch Erwärmung zersetzt werden kann, wobei metallisches Silizium abgeschieden wird. Derartige Substanzen und Verbindungen sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Grundsätzlich ist denkbar, den Precursor aus der Gasphase auf den Kohlenstoffpartikeln abzuscheiden. Besonders bevorzugt wird jedoch ein flüssiger oder in einer Flüssigkeit enthaltener Silizium-Precursor auf die

Oberfläche der Kohlenstoffpartikel aufgebracht, gefolgt von der erwähnten thermischen Zersetzung. Der Silizium-Precursor kann in der Flüssigkeit sowohl gelöst als auch diespergiert sein.

Das Aufbringen des Silizium-Precursors auf die Oberfläche der Kohlenstoffpartikel kann grundsätzlich auf verschiedene Arten erfolgen. Welche Vorgehensweise hier am günstigsten ist, hängt grundsätzlich von der Beschaffenheit des Precursors ab, auf die später noch detaillierter eingegangen wird. Im einfachsten Fall können die bereitgestellten Kohlenstoffpartikel beispielsweise in eine Lösung eingebracht werden, in der der Silizium-Precursor enthalten ist. Dieser kann sich dann auf der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel absetzen. Gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel sollte vor dem anschließenden thermischen Zersetzen entfernt werden.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Silizium-Precursor um mindestens ein Silan, ganz besonders bevorzugt um ein oligomeres oder polymeres Silan. Insbesondere werden oligomere bzw. polymere Silane eingesetzt, die sich durch die allgemeine Formel $-\text{[SiH}_2\text{]}_n-$ mit $n \geq 10$ beschreiben lassen, also eine Mindestkettenlänge von mindestens 10 Siliziumatomen aufweisen.

Derartige Silane liegen in der Regel flüssig vor oder lassen sich in Lösung verarbeiten. Es müssen also keine gasförmigen Precursoren verwendet werden, der entsprechende apparative Aufwand fällt entsprechend relativ gering aus.

Ein als Silizium-Precursor besonders geeignetes Silangemisch lässt sich beispielsweise durch Oligomerisation oder Polymerisation ausgehend von zyklischen Silanen erhalten. Geeignet sind zyklische Silane der allgemeinen Formel Si_nH_{2n} , insbesondere mit $n \geq 3$, besonders bevorzugt mit $n = 4$ bis 10. Besonders geeignet ist als Ausgangsmaterial insbesondere Cyclopentasilan. Die Oligomerisation bzw. die Polymerisation kann

dabei insbesondere photoinduziert erfolgt. Durch Bestrahlung wird eine Ringöffnung induziert, wobei sich mehr oder weniger lange Ketten bilden können. Die Bildung der Ketten selbst verläuft dabei wie bei jeder Polymerisation nicht einheitlich, es resultiert also ein Gemisch aus Oligo- bzw. Polysilanen unterschiedlicher Kettenlängen. Das mittlere Molekulargewicht M_w eines erfindungsgemäß besonders bevorzugten Silangemischs liegt bevorzugt insbesondere zwischen 500 und 5.000.

Das Zersetzen des Silizium-Precursors erfolgt in aller Regel durch eine Wärmebehandlung, insbesondere bei einer Temperatur $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei einer derartigen Temperatur zerfallen oligomere und polymere Silane gewöhnlich unter Abspaltung von Wasserstoff. Es erfolgt eine mindestens teilweise Umwandlung in metallisches Silizium, insbesondere in amorphes metallisches Silizium. Besonders bevorzugt werden Temperaturen zwischen $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt. Aus energetischen Gründen wird üblicherweise angestrebt, die Umwandlung bei möglichst niedrigen Temperaturen durchzuführen. Insbesondere Temperaturen zwischen $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind deshalb bevorzugt. Bei solchen Temperaturen kann eine im wesentlichen vollständige Umwandlung des Oligo- bzw. Polysilans erfolgen.

Erfindungsgemäß geeignete Silane bzw. Silangemische sowie geeignete Bedingungen zur Zersetzung solcher Silane und Silangemische sind im übrigen auch in der wissenschaftlichen Veröffentlichung „Solution-processed silicon films and transistors“ von Shimoda et al. (NATURE Vol. 440, April 06, 2006, Seiten 783 bis 786) angegeben. Insbesondere auf die entsprechenden experimentellen Ausführungen in dieser Veröffentlichung wird hiermit vollumfänglich Bezug genommen.

Auch das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Aktivmaterial ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Entsprechend den obigen Ausführungen umfasst es Kohlenstoffpartikel, deren Oberfläche mindestens teilweise mit einer Schicht aus Silizium, insbesondere einer

Schicht aus amorphem Silizium, mindestens teilweise bedeckt ist. Besonders bevorzugt besteht das erfindungsgemäße Aktivmaterial aus solchen Partikeln.

In bevorzugten Ausführungsformen kann die Schicht aus Silizium auf der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel eine im wesentlichen geschlossene Hülle ausbilden. Die Kompositpartikel aus Kohlenstoff und Silizium weisen in diesem Fall einen Kern auf (gebildet durch den Kohlenstoffpartikel) und eine darum angeordnete Hülle aus Silizium.

Bei Kontakt mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit, beispielsweise bei der Herstellung einer Elektrodenpaste (siehe Ausführungsbeispiel) kann die Schicht aus Silizium oberflächlich oxidieren. Die entstehende Schicht aus Siliziumoxid hat in der Regel eine passivierende Wirkung, sie wirkt einer Oxidation tiefer liegender Siliziumschichten entgegen. Es resultieren Partikel mit einem Kern aus Kohlenstoff, einer mittleren Schicht aus insbesondere amorphem Silizium und einer äußeren Schicht aus Siliziumoxid.

Die Bedingungen bei der Zersetzung des Silizium-Precursors können so gewählt werden, dass in der entstehenden Schicht oder Hülle aus Silizium gegebenenfalls noch eine geringe Menge Wasserstoff enthalten ist. In aller Regel ist dieser jedoch in einem Anteil von unter 5 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht bzw. Hülle) enthalten, vorzugsweise in einem Anteil zwischen 0,001 Gew.-% und 5 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil zwischen 0,01 und 3 Gew.-%.

Die Kohlenstoffpartikel weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße zwischen 1 μm und 200 μm , insbesondere zwischen 1 μm und 100 μm , insbesondere zwischen 10 μm und 30 μm , auf.

Die Hülle aus Silizium ist üblicherweise nicht dicker als 15 μm . Damit ergibt sich, dass die Gesamtgröße der Partikel (mittlere Partikelgröße) in

bevorzugten Ausführungsformen 215 μm , insbesondere 115 μm , nicht überschreitet. Besonders bevorzugt liegt sie zwischen 10 μm und 100 μm , insbesondere zwischen 15 μm und 50 μm .

Es ist bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Aktivmaterial im wesentlichen frei von Teilchen mit Partikelgrößen im nanoskaligen Bereich ist. Insbesondere enthält das Aktivmaterial bevorzugt keine Kohlenstoff-Silizium-Teilchen mit Größen $< 1 \mu\text{m}$.

Das Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff zu Silizium liegt bei dem erfindungsgemäßen Aktivmaterial vorzugsweise im Bereich zwischen 1:10 und 10:1. Besonders bevorzugt sind hier Werte im Bereich zwischen 1:1 und 3:1.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Aktivmaterial Elektroden herstellen lassen, die eine bis zu drei mal höhere Lithium-Ionen-Speicherfähigkeit aufweisen als Vergleichselektroden mit klassischem Aktivmaterial aus Graphit. Das erfindungsgemäße Aktivmaterial zeigte bei Zyklisierungstests eine ähnliche Zyklenstabilität wie das eingangs erwähnte nanopartikuläre Silizium, ohne jedoch die beschriebenen Nachteile aufzuweisen.

Eine erfindungsgemäße Elektrode ist dadurch gekennzeichnet, dass sie ein erfindungsgemäßes Aktivmaterial aufweist. Üblicherweise ist das Aktivmaterial bei einer erfindungsgemäßen Elektrode in eine Bindermatrix eingebunden. Geeignete Materialien für eine solche Bindermatrix sind dem Fachmann bekannt. Es können beispielsweise Copolymere aus PVDF-HFP (Polyvinylidendifluorid-Hexafluorpropylen) zum Einsatz kommen. Ein möglicher alternativer Binder auf Basis von Carboxymethylzellulose ist in der noch nicht offengelegten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10 2007 036 653.3 offenbart.

Das Aktivmaterial ist in einer erfindungsgemäßen Elektrode üblicherweise in einem Anteil von mindestens 85 Gew.-% enthalten. Weitere Anteile entfallen auf den bereits erwähnten Binder sowie gegebenenfalls auf einen oder mehrere Leitfähigkeitszusätze (z. B. Ruß).

Ein erfindungsgemäßes elektrochemisches Element zeichnet sich dadurch aus, dass es mindestens eine erfindungsgemäße Elektrode aufweist. Bei einem erfindungsgemäßen elektrochemischen Element kann es sich beispielsweise um eine Stapelzelle handeln, in der mehrere Elektroden und Separatoren stapelartig übereinander angeordnet sind. Die Anwendungsfelder für das erfindungsgemäße Aktivmaterial und damit die erfindungsgemäßen Elektroden sind jedoch grundsätzlich nicht beschränkt, so dass auch zahlreiche andere Bauarten (z.B. Wickelelektroden) denkbar sind.

Weitere Merkmale und auch Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der Zeichnungen sowie dem Ausführungsbeispiel in Verbindung mit den Unteransprüchen. Die einzelnen Merkmale können dabei jeweils für sich oder zu mehreren in Kombination miteinander bei einer Ausführungsform der Erfindung verwirklicht sein. Die Zeichnungen und das Ausführungsbeispiel dienen lediglich zur Erläuterung und zum besseren Verständnis der Erfindung und sind in keiner Weise einschränkend zu verstehen.

In den Zeichnungen zeigen

Fig. 1 einen Vergleich der Zyklenstabilität einer erfindungsgemäßen Elektrode mit Silizium-Kohlenstoff-Kompositpartikeln mit einer vergleichbaren Elektrode mit Graphit als Aktivmaterial in Abhängigkeit der Lade- bzw. Entladezyklen.

Fig. 2 einen Vergleich der Zyklenstabilität einer erfindungsgemäßen Elektrode mit Silizium-Kohlenstoff-Kompositpartikeln mit

einer vergleichbaren aus dem Stand der Technik bereits bekannten Elektrode mit einer Mischung aus Graphit- und Silizium-Nanopartikeln als Aktivmaterial.

Beispiel

- (1) Zur Herstellung einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Aktivmaterials wurde Cyclopentasilan unter einer Argonatmosphäre (Wassergehalt und Sauerstoffgehalt < 1 ppm) mittels UV-Licht bei einer Wellenlänge von 405 nm photoinduziert polymerisiert. Es wurde solange polymerisiert, bis die erhaltene Polysilanmischung eine gelartige Konsistenz aufwies. Diese wurde mit Graphitpartikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm vermengt, wobei eine Paste erhalten wurde, die anschließend bei einer Temperatur von 823 K wärmebehandelt wurde. Die Wärmebehandlung wurde so lange durchgeführt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war. Das so gewonnene Material wurde anschließend in einer Kugelmühle gemahlen und dabei auf eine mittlere Partikelgröße von ca. 20 µm eingestellt.
- (2) Zur Herstellung einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektroden wurden 8 Gew.-% Natriumcarboxymethylzellulose (Walocell® CRT2000PPA12) in Wasser eingetragen und zur vollständigen Quellung gebracht. Des weiteren wurden sequentiell 87 % des gemäß (1) hergestellten Aktivmaterials und 5% Leitruß (Super P) als Leitfähigkeitsverbesserer eingetragen und dispergiert.

Die so erhaltene Elektrodenpaste wurde auf eine Kupferfolie in der Stärke von 200 µm aufgerakelt.

- (3) Zur Herstellung einer Vergleichselektrode wurden 8 Gew.-% Natriumcarboxymethylzellulose (Walocell® CRT2000PPA12) in Wasser eingetragen und zur vollständigen Quellung gebracht. Des weiteren wurden sequentiell 20% nanopartikuläres Silizium (Nanostructured and Amorphous Materials Los Alamos) und 5% Karbon Nanofasern (Electrovac AG, LHT-XT) eingebracht und hochenergetisch dispergiert. 5% Leitruß (Super P) und 62% Graphit (Naturgraphit, potato shaped) werden abschließend eingetragen und dispergiert.

Die so erhaltene Elektrodenpaste wurde auf eine Kupferfolie in der Stärke von 200 µm aufgerakelt.

In Fig. 1 ist ein Vergleich der Zyklenstabilität einer gemäß (2) hergestellten erfindungsgemäßen Elektrode mit einer vergleichbaren Elektrode mit Graphit als Aktivmaterial (an Stelle der Silizium-Kohlenstoff-Kompositpartikel) in Abhängigkeit der Lade- bzw. Entladezyklen dargestellt. Klar zu erkennen ist, dass die erfindungsgemäße Elektrode eine deutlich höhere Kapazität aufweist.

In Fig. 2 ist ein Vergleich einer gemäß (2) hergestellten erfindungsgemäßen Elektrode mit Silizium-Kohlenstoff-Kompositpartikeln mit einer gemäß (3) hergestellten Vergleichselektrode in Abhängigkeit der Lade- bzw. Entladezyklen dargestellt. Bei der erfindungsgemäßen Elektrode (obere Kurve, Dreiecke) bleibt die Kapazität auch nach über 40 Zyklen im wesentlichen konstant, bei der Vergleichselektrode (untere Kurve, Quadrate) ist dagegen ein deutliches Absinken der Kapazität messbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aktivmaterial für die Elektrode eines elektrochemischen Elements, umfassend die Schritte
 - Bereitstellen von Kohlenstoffpartikeln,
 - Aufbringen eines bevorzugt flüssigen oder in einer Flüssigkeit enthaltenen Silizium-Precursors auf die Oberfläche der Kohlenstoffpartikel,
 - thermisches Zersetzen des Silizium-Precursors unter Bildung von metallischem Silizium.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Kohlenstoffpartikeln um Graphitpartikel und/oder um CNTs (Kohlenstoff-Nanoröhrchen) handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Silizium-Precursor mindestens ein Silan, vorzugsweise ein oligomeres oder polymeres Silan, insbesondere der allgemeinen Formel $-\text{[SiH}_2\text{]}_n-$ mit $n \geq 10$, umfasst.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Silizium-Precursor ein Silangemisch verwendet wird, das durch vorzugsweise photoinduzierte Oligomerisation und/oder Polymerisation ausgehend von einem cyclischen Silan, insbesondere ausgehend von Cyclopentasilan, hergestellt wurde.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das mittlere Molekulargewicht M_w des Silangemischs zwischen 500 und 5000 liegt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Zersetzen des Silizium-Precursors bei einer Temperatur $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, insbesondere zwischen $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt zwischen $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, durchgeführt wird.
7. Elektrochemisches Aktivmaterial, insbesondere für die negative Elektrode eines elektrochemischen Elements, insbesondere herstellbar nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend Kohlenstoffpartikel, deren Oberfläche mindestens teilweise mit einer Schicht aus Silizium, insbesondere einer Schicht aus amorphem Silizium, bedeckt ist.
8. Aktivmaterial nach Anspruch 7, umfassend Partikel mit einem Kern aus Kohlenstoff und einer im wesentlichen geschlossenen Hülle aus Silizium.
9. Aktivmaterial nach Anspruch 7 oder Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht oder Hülle aus Silizium Wasserstoff enthält, vorzugsweise in einem Anteil zwischen $0,001\text{ Gew.-%}$ und 5 Gew.-% , insbesondere zwischen $0,001$ und 3 Gew.-% .
10. Aktivmaterial nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffpartikel eine mittlere Partikelgröße zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ und $200\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ und $30\text{ }\mu\text{m}$, aufweisen.
11. Aktivmaterial nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffpartikel mit der Schicht aus Silizium auf der Oberfläche eine mittlere Partikelgröße zwischen $10\text{ }\mu\text{m}$ und $215\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere zwischen $10\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$, aufweisen.

12. Aktivmaterial nach einem der Ansprüche 7 bis 11, gekennzeichnet durch ein Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff zu Silizium im Bereich zwischen 1:10 und 10:1, vorzugsweise zwischen 1:1 und 3:1.
13. Elektrode für ein elektrochemisches Element, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Aktivmaterial nach einem der Ansprüche 7 bis 12 aufweist.
14. Elektrode nach Anspruch 13, wobei das Aktivmaterial in eine Bindermatrix eingebunden ist.
15. Elektrochemisches Element, enthaltend mindestens eine Elektrode nach einem der Ansprüche 13 oder 14.

Fig. 1

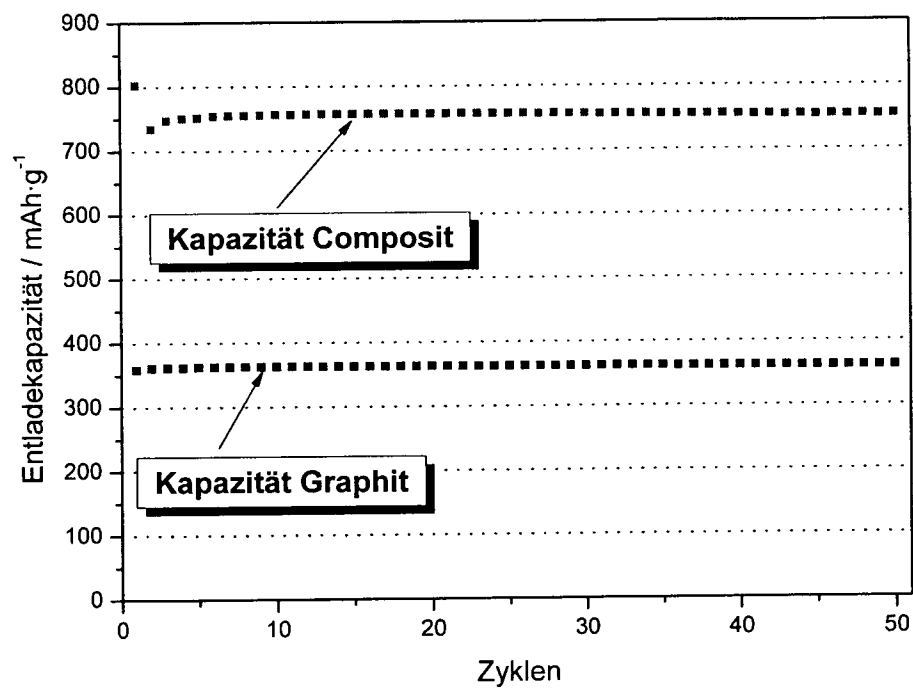
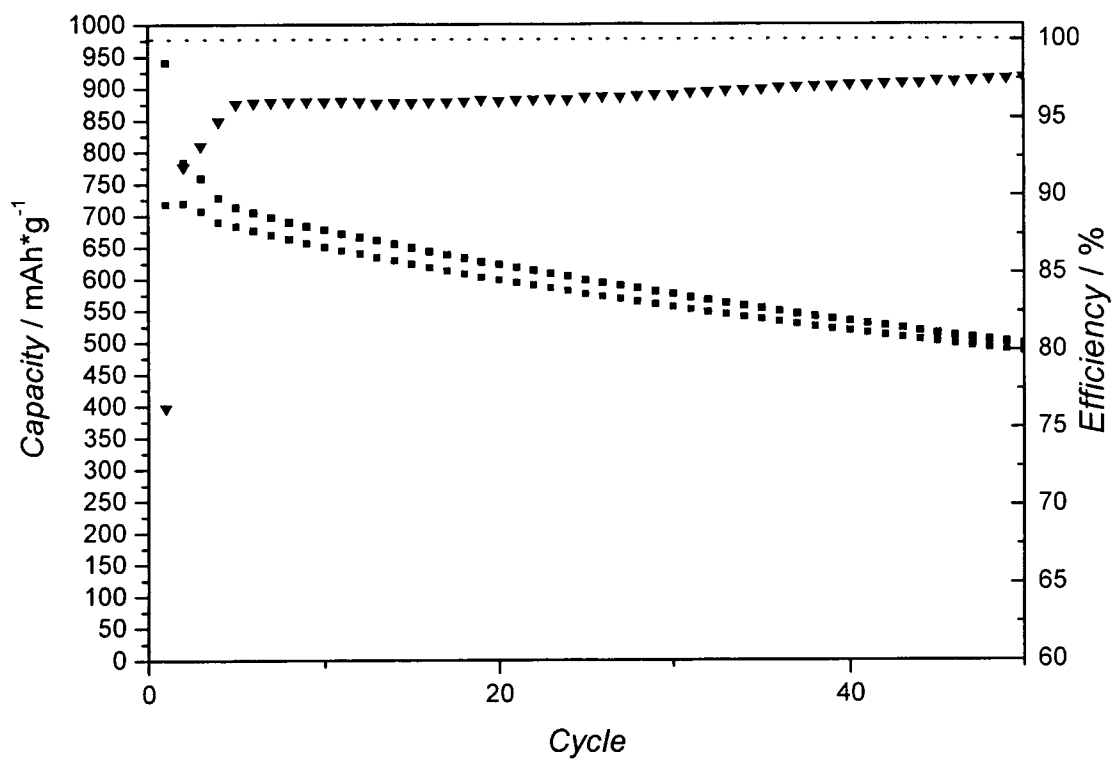


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/008673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/1395

ADD. H01M4/38 H01M4/36 H01M4/26

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 practical, 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 2009/112714 A2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; GRACZYK MAGDALENA [PL]; ALIAS MELA) 17 September 2009 (2009-09-17) the whole document s.S.6, Z.5 - 26	1-15
X	US 2008/145757 A1 (MAH SANG-KOOK [KR] ET AL) 19 June 2008 (2008-06-19) the whole document paragraph [0051] - paragraph [0054]	1-15
X	WO 2004/049473 A2 (SHOWA DENKO KK [JP]; NANBA YUICHI [JP]; IINO SATOSHI [JP]; MASUKO TS) 10 June 2004 (2004-06-10) the whole document s.S.12, Z.2 - S.14, Z.29; S.21, Z.9 S.25, Z.16	1-15
----- -/--		



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2010

Date of mailing of the international search report

08/04/2010

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/EP2009/008673

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/035149 A1 (NANBA YOUICHI [JP] ET AL) 16 February 2006 (2006-02-16) the whole document paragraph [0113] - paragraph [0119] paragraph [0130] - paragraph [0142] -----	1-15
X	EP 1 045 465 A2 (SONY CORP [JP]) 18 October 2000 (2000-10-18) the whole document paragraph [0026] - paragraph [0043] -----	1-15
X	US 2002/009646 A1 (MATSUBARA KEIKO [JP] ET AL) 24 January 2002 (2002-01-24) the whole document paragraph [0025] - paragraph [0034] paragraph [0043] - paragraph [0045] -----	1-15
Y	JP 2002 255529 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 11 September 2002 (2002-09-11) abstract -----	1-15
Y	BARANCHUGOV ET AL: "Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes" ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 9, no. 4, 1 April 2007 (2007-04-01), pages 796-800, XP022015834 ISSN: 1388-2481 the whole document Brückenabsatz S.796/7; S.799, Conclusions -----	1-15
Y	WO 2007/095013 A1 (FMC CORP [US]; MORRIS ROBERT SCOTT [US]) 23 August 2007 (2007-08-23) the whole document s.S.2,Z.17 - S.3,Z.15; S.5,Z.18 - S.7, Z.12; -----	1-15
Y	US 6 733 922 B2 (MATSUBARA KEIKO [JP] ET AL) 11 May 2004 (2004-05-11) the whole document column 7 - column 12 -----	1-15
Y	US 5 278 005 A (YAMAUCHI GORO [JP] ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11) the whole document column 4 - column 5 -----	1-15
Y	JP 2004 182512 A (SHOWA DENKO KK) 2 July 2004 (2004-07-02) abstract -----	1-15
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/008673

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>US 6 589 696 B2 (MATSUBARA KEIKO [JP] ET AL) 8 July 2003 (2003-07-08) the whole document column 4 - column 6 -----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/008673

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009112714	A2	17-09-2009	FR 2928036 A1	28-08-2009
US 2008145757	A1	19-06-2008	KR 100818263 B1	31-03-2008
WO 2004049473	A2	10-06-2004	AU 2003302282 A1	18-06-2004
			EP 1573835 A2	14-09-2005
US 2006035149	A1	16-02-2006	NONE	
EP 1045465	A2	18-10-2000	CA 2305837 A1	14-10-2000
			CN 1272698 A	08-11-2000
			TW 451519 B	21-08-2001
			US 6300013 B1	09-10-2001
US 2002009646	A1	24-01-2002	CN 1335651 A	13-02-2002
			JP 4137350 B2	20-08-2008
			JP 2002008652 A	11-01-2002
			KR 20010013448 A	28-12-2001
JP 2002255529	A	11-09-2002	JP 4104829 B2	18-06-2008
			KR 20020070763 A	11-09-2002
WO 2007095013	A1	23-08-2007	CA 2629684 A1	23-08-2007
			CN 101385167 A	11-03-2009
			DE 112007000185 T5	24-12-2008
			EP 1994588 A1	26-11-2008
			GB 2445341 A	02-07-2008
			JP 2009527095 T	23-07-2009
			KR 20080094658 A	23-10-2008
			US 2007190422 A1	16-08-2007
US 6733922	B2	11-05-2004	CN 1374712 A	16-10-2002
			US 2002164479 A1	07-11-2002
US 5278005	A	11-01-1994	NONE	
JP 2004182512	A	02-07-2004	JP 4298988 B2	22-07-2009
US 6589696	B2	08-07-2003	CN 1335651 A	13-02-2002
			JP 4137350 B2	20-08-2008
			JP 2002008652 A	11-01-2002
			KR 20010013448 A	28-12-2001
			US 2002009646 A1	24-01-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/008673

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01M4/1395

ADD. H01M4/38 H01M4/36 H01M4/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE 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 2009/112714 A2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; GRACZYK MAGDALENA [PL]; ALIAS MELA) 17. September 2009 (2009-09-17) das ganze Dokument s.S.6, Z.5 - 26	1-15
X	US 2008/145757 A1 (MAH SANG-KOOK [KR] ET AL) 19. Juni 2008 (2008-06-19) das ganze Dokument Absatz [0051] - Absatz [0054]	1-15
X	WO 2004/049473 A2 (SHOWA DENKO KK [JP]; NANBA YOUICHI [JP]; IINO SATOSHI [JP]; MASUKO TS) 10. Juni 2004 (2004-06-10) das ganze Dokument s.S.12, Z.2 - S.14, Z.29; S.21, Z.9 S.25, Z.16	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E 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 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 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

30. März 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/04/2010

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	US 2006/035149 A1 (NANBA YOUICHI [JP] ET AL) 16. Februar 2006 (2006-02-16) das ganze Dokument Absatz [0113] - Absatz [0119] Absatz [0130] - Absatz [0142] -----	1-15
X	EP 1 045 465 A2 (SONY CORP [JP]) 18. Oktober 2000 (2000-10-18) das ganze Dokument Absatz [0026] - Absatz [0043] -----	1-15
X	US 2002/009646 A1 (MATSUBARA KEIKO [JP] ET AL) 24. Januar 2002 (2002-01-24) das ganze Dokument Absatz [0025] - Absatz [0034] Absatz [0043] - Absatz [0045] -----	1-15
Y	JP 2002 255529 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 11. September 2002 (2002-09-11) Zusammenfassung -----	1-15
Y	BARANCHUGOV ET AL: "Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes" ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 9, Nr. 4, 1. April 2007 (2007-04-01), Seiten 796-800, XP022015834 ISSN: 1388-2481 das ganze Dokument Brückenabsatz S.796/7; S.799, Conclusions -----	1-15
Y	WO 2007/095013 A1 (FMC CORP [US]; MORRIS ROBERT SCOTT [US]) 23. August 2007 (2007-08-23) das ganze Dokument s.S.2,Z.17 - S.3,Z.15; S.5,Z.18 - S.7, Z.12; -----	1-15
Y	US 6 733 922 B2 (MATSUBARA KEIKO [JP] ET AL) 11. Mai 2004 (2004-05-11) das ganze Dokument Spalte 7 - Spalte 12 -----	1-15
Y	US 5 278 005 A (YAMAUCHI GORO [JP] ET AL) 11. Januar 1994 (1994-01-11) das ganze Dokument Spalte 4 - Spalte 5 -----	1-15
Y	JP 2004 182512 A (SHOWA DENKO KK) 2. Juli 2004 (2004-07-02) Zusammenfassung -----	1-15
	----- -/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/008673

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>US 6 589 696 B2 (MATSUBARA KEIKO [JP] ET AL) 8. Juli 2003 (2003-07-08) das ganze Dokument Spalte 4 - Spalte 6 -----</p>	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/008673

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009112714 A2	17-09-2009	FR 2928036 A1	28-08-2009
US 2008145757 A1	19-06-2008	KR 100818263 B1	31-03-2008
WO 2004049473 A2	10-06-2004	AU 2003302282 A1	18-06-2004
		EP 1573835 A2	14-09-2005
US 2006035149 A1	16-02-2006	KEINE	
EP 1045465 A2	18-10-2000	CA 2305837 A1	14-10-2000
		CN 1272698 A	08-11-2000
		TW 451519 B	21-08-2001
		US 6300013 B1	09-10-2001
US 2002009646 A1	24-01-2002	CN 1335651 A	13-02-2002
		JP 4137350 B2	20-08-2008
		JP 2002008652 A	11-01-2002
		KR 20010013448 A	28-12-2001
JP 2002255529 A	11-09-2002	JP 4104829 B2	18-06-2008
		KR 20020070763 A	11-09-2002
WO 2007095013 A1	23-08-2007	CA 2629684 A1	23-08-2007
		CN 101385167 A	11-03-2009
		DE 112007000185 T5	24-12-2008
		EP 1994588 A1	26-11-2008
		GB 2445341 A	02-07-2008
		JP 2009527095 T	23-07-2009
		KR 20080094658 A	23-10-2008
		US 2007190422 A1	16-08-2007
US 6733922 B2	11-05-2004	CN 1374712 A	16-10-2002
		US 2002164479 A1	07-11-2002
US 5278005 A	11-01-1994	KEINE	
JP 2004182512 A	02-07-2004	JP 4298988 B2	22-07-2009
US 6589696 B2	08-07-2003	CN 1335651 A	13-02-2002
		JP 4137350 B2	20-08-2008
		JP 2002008652 A	11-01-2002
		KR 20010013448 A	28-12-2001
		US 2002009646 A1	24-01-2002