

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ³: G02F 1/17 // C01B 31/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 80/00880 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Mai 1980 (01.05.80)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH79/00135 (22) Internationales Anmeldedatum: 16 Oktober 1979 (16.10.79) (31) Prioritätsaktenzeichen: 10777/78 7047/79 (32) Prioritätsdaten: 18 Oktober 1978 (18.10.78) 31 Juli 1979 (31.07.79) (33) Prioritätsland: CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. AKTIENGESELLSCHAFT [CH/CH]; Abt. RPM/P, Postfach, CH-4002 Basel (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜNTHERODT, Hans-Joachim [DE/CH]; Dorneckweg 10, CH-4108</p>		<p>Witterswil (CH). PFLUGER, Peter [CH/CH]; Fluhmattweg 26, CH-6004 Luzern (CH). KÜNZI, Hans-Ulrich [CH/CH]; Drosselstrasse 25, CH-4103 Bottmingen (CH).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, NL (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit dem internationalen Recherchenbericht</i></p>
<p>(54) Title: OPTOELECTRIC CELL (54) Bezeichnung: ELEKTROOPTISCHE ZELLE</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>An optoelectric cell, more particularly for display, comprises a working electrode (4) in the form of an interpolated layer, especially in a graphite form, a counter-electrode (2), an ionic conductor (3) inserted between the two electrodes and possibly a reference electrode. With the supply of an electrical voltage, ions arising from the ionic conductor are piled up in the layered structure, producing a visible optical modification of the surface of the working electrode.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Elektrooptische Zelle, insbesondere für Anzeigezwecke mit einer aktiven Arbeitselektrode (4) aus einer interkalierbaren Schichtstruktur, speziell Graphit, einer Gegenelektrode (2) und einem zwischen den beiden Elektroden angeordneten Ionenleiter (3) sowie gegebenenfalls einer Referenzelektrode. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung werden Ionen aus dem Ionenleiter in die Schichtstruktur eingelagert, wodurch eine sichtbare optische Veränderung der Oberfläche der Arbeitselektrode bewirkt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	LU	Luxemburg
BR	Brasilien	MC	Monaco
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MG	Madagaskar
CG	Kongo	MW	Malaŵi
CH	Schweiz	NL	Niederlande
CM	Kamerun	RO	Rumania
DE	Deutschland, Bundesrepublik	SE	Schweden
DK	Dänemark	SN	Senegal
FR	Frankreich	SU	Soviet Union
GA	Gabun	TD	Tschad
GB	Vereinigtes Königreich	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Elektrooptische Zelle

Die Erfindung betrifft eine elektrooptische Zelle, insbesondere für Anzeigezwecke, mit einer Arbeitselektrode, deren optische Eigenschaften elektrisch steuerbar sind, einer Gegenelektrode, einem zwischen den beiden Elektroden angeordneten Ionenleiter und Mitteln zum Anlegen eines elektrischen Feldes oder eines elektrischen Stroms. Die Zelle kann ausserdem mit einer Referenz elektrode versehen werden.

Bekannt sind als "elektrochrom" bezeichnete elektrooptische Zellen, deren Elektrochromieeffekt darin besteht, dass durch Anlegen eines elektrischen Feldes oder durch die Wirkung eines elektrischen Stroms die Absorptionseigenschaften der elektrochromen Schicht für durchgehendes Licht so geändert werden, dass diese Schicht beispielsweise in einem Schaltzustand für Licht durchlässig und im anderen Schaltzustand ganz oder teilweise undurchlässig ist. Die Absorption im elektrochromen Material ist in der Regel frequenz-



selektiv, sodass mit dem Effekt farbige Anzeigen hergestellt werden können. Auf dem Effekt der Elektrochromie beruhende elektrooptische Zellen dieser Art sind beispielsweise beschrieben in Green, M. et al. in Solid Films, 38 (1976) 89-100; in Chang, J.F. et al., Journal of the Electrochemical Society, 122 no. 7 (1975) 955-962 und in zahlreichen weiteren Publikationen, sowie auch in einer Reihe von Patentbeschreibungen von denen hier beispielsweise die deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 603 200 genannt werden soll. Die angegebenen Literaturstellen enthalten umfangreiche Hinweise auf die weiteren hier nicht erwähnten Druckschriften.

Auf dem oben erwähnten, bekannten Elektrochromieeffekt beruhende elektrooptische Vorrichtungen benötigen bei höheren Schaltfrequenzen eine verhältnismässig hohe Leistung, bei 1 Hz typisch etwa das 100-fache der bei Flüssigkristall-Feldeffekten üblichen Werte.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine elektrooptische Zelle bereitzustellen, die auf einem von dem bekannten Elektrochromieeffekt verschiedenen Effekt beruht und daher nicht die Nachteile des bekannten Elektrochromieeffekts, wohl aber dessen Vorteile aufweist.

Erfindungsgemäss wird dies erreicht durch eine elektrooptische Zelle der eingangs genannten Art, die sich dadurch auszeichnet, dass die Arbeitselektrode aus einer interkalierbaren Schichtstruktur besteht.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Arbeitselektrode aus Graphit. Der Begriff "Graphit" soll alle bekannten Graphitformen umfassen, unter anderem beispielsweise hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG), aufgedampften Graphit, glasartigen Graphit, Graphitfolie (Grafoil, Sigraflex).

Eine Schichtstruktur wird als interkalierbar bezeichnet, wenn durch chemische oder elektrochemische Reaktion Fremdatome oder -moleküle vorwiegend zwischen die Schichten des Ausgangsmaterials gebracht werden können. So ist beispielsweise bekannt, dass bei derart interkalierten Graphit-Einlagerungsverbindungen metallische Leitfähigkeiten vergleichbar mit denen von Kupfer und Aluminium erreicht werden. Auch die optischen Eigenschaften von Graphit werden durch Interkalation sehr stark verändert. Häufig erfolgt die Interkalation durch Gasphasenreaktionen [A. Herold, Bull. Soc. Chim. fr. 999 (1955)]. Die Interkalation kann jedoch auch elektrochemisch erfolgen [M.J. Bottomley et al, J. Chem. Soc, (1963) 5674].

Es gibt grundsätzlich zwei Arten von Graphit-Einlagerungsverbindungen: Donator- und Akzeptorverbindungen. Eine Donatorverbindung liegt vor, wenn die interkalierte Substanz Elektronen an das Graphit abgibt; von einer Akzeptorsubstanz spricht man, wenn die interkalierte Substanz Elektronen vom Graphit aufnimmt. Beispiele für Donatorverbindungen sind Alkali-, Erdalkali- und Seltene-Erd-Graphiteinlagerungsverbindungen. Beispiele für Akzeptorverbindungen sind Uebergangsmetallhalogenid-, Halogen- und Säuregraphiteinlagerungsverbindungen.

Die vorliegende Erfindung beruht darauf, dass die optische Reflexion der Schichtstruktur durch die elektrochemische Einlagerung von Fremdatomen elektrisch gesteuert werden kann. Zu diesem Zweck kann die Schichtstruktur in einem vorbereitenden Arbeitsgang teilweise interkaliert werden. Je nach Material der Schichtstruktur und der verwendeten Fremdatome und ihrer Menge ergeben sich unterschiedliche Farbeffekte. Die für Anzeigezwecke nutzbare optische Veränderung der Oberfläche der Schichtstruktur besteht in den Farbunterschieden, die eine Einlagerungsverbindung bei verschiedenen Konzentrationen eingelagerter Fremdatome aufweist, sowie in den Farbunterschieden zwischen eingelagertem und nichteingelagertem Zustand. Da



man mit ein und derselben Einlagerungsverbindung in der Regel mehrere Farben herstellen kann, sind elektrooptische Anzeigen der beschriebenen Art auch als mehrfarbige Anzeigen verwendbar.

5

Die Injektion der Fremdatome in die Schichtstruktur kann aus den verschiedensten Ionenleitern, die sich in verschiedenen Aggregatzuständen befinden, erfolgen. Somit eignen sich also sowohl flüssige als auch feste Elektrolyten, die entweder die zur Interkalation erforderlichen Ionen enthalten oder deren Zuführung von einem Reservoir zur Schichtstruktur ermöglichen. Der Begriff "Elektrolyt" soll hierbei gel- bzw. pastenförmige Beschaffenheit desselben mitumfassen, beispielsweise diverse Carbowaxe. (Polyäthylenglykol 200- ca. 1500).

10
15

Zum Zweck der Einlagerung der Fremdatome in die Schichtstruktur wird zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode eine elektrische Spannung oder ein elektrischer Strom angelegt. Der Zustand der Arbeitselektrode kann mittels einer Referenzelektrode kontrolliert werden. Zu diesem Zweck sind elektrische Zuleitungen zu den Elektroden vorgesehen.

20

Für die Anzeige eines bestimmten Musters beispielsweise einer Ziffer oder eines Buchstabens werden übliche Techniken der Segmentierung der Elektrode oder der Gegenelektrode angewendet. Solche Segmentierungstechniken sind von Elektrochromie-Zellen oder von Flüssigkristallzellen her bekannt.

25

30

Die Anordnung aus Elektroden, Elektrolyt und Gegenelektrode ist zwischen zwei äusseren Trägerplatten angeordnet, die entlang ihrem Rand miteinander verbunden und im Fall eines flüssigen Elektrolyts abgedichtet sind. Diese Trägerplatten zusammen mit ihren verbindenden Teilen, wie Abstandshaltern, Dichtung etc. sollen für den Zweck dieser Beschreibung unter dem Begriff "Gehäuse" zusammengefasst werden.

35



Es gibt grundsätzlich drei verschiedene Arten des Betriebs einer solchen Zelle. Diese sind

a) die Betrachterseite ist der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Arbeitselektrode zugewandt

5

b) die Betrachterseite ist von der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Arbeitselektrode abgewandt

c) die Betrachterseiten sind die freien Oberflächen der Arbeitselektrode bei seitlicher Kontaktierung mit dem Elektrolyten.

10

Sämtliche zwischen dem Betrachter und der Arbeitselektrode liegenden Gehäuseteile und Leiter (Elektrolyt und Elektroden) müssen lichtdurchlässig sein. Lichtdurchlässige Elektroden sind bekannt und bestehen beispielsweise aus Glasplatten, die mit SnO_2 oder InO_2 beschichtet sind.

15

Nachfolgend sind anhand der beiliegenden Zeichnungen Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben. Es zeigen

20

Figur 1 eine schematische Darstellung einer Anzeigezelle nach der Erfindung mit transparentem Elektrolyten.

25

Figur 2 eine Zelle für rückseitige Betrachtung mit nicht transparentem Elektrolyten.

Figur 3 eine Zelle bei der die Betrachtung von beiden Seiten möglich ist.

30

Der in Figur 1 im Schnitt gezeigte Ausschnitt aus einer elektrooptischen Anzeige wird auf der Betrachterseite von einem Schauglas 1 begrenzt, das mit einer transparenten Elektrode 2', beispielsweise aus Indiumoxyd, beschichtet ist. Die Elektrode 2 ist zur Darstellung eines Musters geeignet segmentiert. Die einzelnen Segmente sind mit entsprechenden elektrischen Zuleitungen (nicht gezeigt) versehen.

35



An die Elektrode grenzt eine Schicht aus einem transparenten Elektrolyten 3. Der Elektrolyt besteht aus einem organischen Lösungsmittel mit einem oder mehreren gelösten Salzen. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise

5 Dimethoxyäthan (DME), Propylencarbonat (PC), Tetrahydrofuran (THF), Diäthylenglykol-Dimethyläther (DIGLYME), Dimethylformamid (DMF), Hexamethylphosphortriamid (HMTP), Dimethylsulfoxyd (DMSO) u.a. Letzteres hat sich als bevorzugt geeignet erwiesen. Als geeignete Salze kommen

10 speziell Salze von Metallen der Alkali- und Erdalkaligruppe, und zwar insbesondere folgende in Frage: Lithium-, Natrium-, Kalium-, Beryllium-, Barium-, Rubidium-, Caesium-Salze. Besonders bevorzugt sind LiNO_3 , LiCl , LiClO_4 , LiOOCCH_3 , KPF_6 , RbBr . Als

15 Elektronenakzeptoren wirkende Anionen sind beispielsweise HSO_4^- aus H_2SO_4 , N_2O_5^- aus HNO_3 , AsF_6^- aus KAsF_6 , ClO_4^- aus LiClO_4 , PF_6^- aus KPF_6 etc.

Auf der andern Seite ist die Elektrolytschicht durch

20 eine Graphit-Elektrode 4 begrenzt, die als Kathode geschaltet ist. Die Graphit-Elektrode befindet sich als Schicht auf einem Deckglas 5, das die Anordnung auf der anderen Seite abschliesst. Nicht gezeigt ist in dieser schematischen Zeichnung die Abdichtung und Abstandhaltung

25 zwischen den Rändern der beiden Platten. Diese Dichtung und Abstandshaltung wird in üblicher Weise wie von anderen Zelltechnologien her bekannt, vorgenommen.

Die Graphit-Schicht wird in einem vorbereitenden

30 Arbeitsgang teilweise interkaliert. Dies erfolgt durch Anlegen einer Spannung von beispielsweise 3,3 Volt während 3 Stunden. Eine Erhöhung der angelegten Spannung auf 3,8 Volt liefert nach ca. 20 Minuten eine rote bis gelbe Farbe der Graphit-Schicht 4. Damit ist die Anzeigevorrichtung

35 betriebsbereit.

Durch Anlegen eines Spannungsimpulses mit einer Höhe von 1,5 bis 4 Volt kann die Farbe je nach Polarität der



angelegten Spannung reversibel zwischen gelb, orange, rot und schwarz geändert werden. Je nach dem Aufbau der Zelle fließen beispielsweise Spitzenströme von typisch 10 mA/cm^2 . Die Spannung wird nur zum Ein- und Ausschalten der Färbung benötigt, d.h. während der Farbanzeige wird für die Dauer von einigen Minuten bis mehr als 10 Minuten keine Leistung benötigt. Die Farbanzeige kann im Dauerbetrieb über längere Zeiten (Tage) durch Spannungsimpulse in bestimmten Abständen aufrechterhalten werden.

Die in Figur 2 ausschnittsweise im Schnitt gezeichnete Zelle ist wie erwähnt, von der dem Elektrolyt abgewandten Seite beobachtbar. Zu diesem Zweck ist bei dieser Version das Schauglas 1 mit einer dünnen Graphit-Schicht 6 beschichtet. Die Graphit-Schicht ist auch bei dieser Ausführungsform im Herstellungsprozess vorinterkaliert worden.

An die Graphit-Schicht schliesst sich eine Schicht eines nicht transparenten Elektrolyten 7 an. Hierfür eignen sich besonders gut feste Supraionenleiter, beispielsweise Li_3N oder Li- β -Aluminat.

Auf der anderen Seite ist der Elektrolyt durch eine Metallschicht 8 begrenzt, die als Ionenreservoir dient. Für Anzeigezwecke kann entweder die Graphitschicht 6/oder Metallschicht 8 entsprechend segmentiert werden.

Die Kontakte zwischen dem Graphit und dem Ionenleiter bzw. dem Ionenleiter und dem Metall werden vorzugsweise in einem Hochvakuum von 10^{-6} Torr oder in hochreiner Argon-atmosphäre hergestellt. Dazu wurde im vorliegenden Fall eine Hochvakuum-Argonkammer aus rostfreiem Stahl benutzt.

Das Metall im Kontakt mit dem Ionenleiter ist als Anode geschaltet und liefert, wie erwähnt, die Fremdatome zum Injizieren in die Graphit-Schicht. Bei dieser Ausführungsform färbt sich die Grenzfläche zwischen Graphit-Schicht und Schauglas bei Anlegen einer geeigneten Spannung.



Figur 3 zeigt ein alternative Lösung mit festem Elektrolyten. Diese Zelle ist von beiden Seiten beobachtbar. Sie besteht aus zwei transparenten Trägerplatten 1, die innenseitig mit transparenten Elektrodenschichten 2 versehen sind. Auf einer der Platten ist über der Elektrode eine Graphit-Schicht 6 aufgebracht. Eine Schicht aus einem festen Supraionenleiter 7, im vorliegend Fall Li_3N , schliesst sich an die Graphitschicht an. Des weiteren ist wiederum eine metallische Li-Schicht 8 als Ionenreservoir vorhanden. Der undurchsichtige Festelektrolyt 7 bedeckt die Graphitschicht nur teilweise, so dass eine Betrachtung von beiden Seiten möglich ist.

Infolge der einfachen und zuverlässigen Bau- und Funktionsweise, den sehr kostengünstigen Ausgangsmaterialien und besonders dem geringen Leistungsverbrauch eignet sich die Erfindung für alle Arten von Anzeigen, insbesondere jedoch für grossflächige Anzeigen. Besondere Bedeutung hat die Erfindung für mehrfarbige elektrooptische Anzeigen. Aber auch bei kleinen Anzeigen wie beispielsweise solchen für Uhren, Rechner, Instrumente etc. oder auch für Videoanzeigen können die Eigenschaften der erfindungsgemässen Vorrichtung mit Vorteil ausgenutzt werden. Die Erfindung eignet sich insbesondere auch zur Herstellung von mehrfarbigen Anzeigen.

Patentansprüche

1. Elektrooptische Zelle, insbesondere für Anzeigezwecke, mit einer Arbeitselektrode, deren optische Eigenschaften elektrisch steuerbar sind, einer Gegenelektrode, einem zwischen den beiden Elektroden angeordneten Elektrolyten und Mitteln zum Anlegen einer elektrischen Spannung und elektrischen Stroms, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode aus einer interkalierbaren Schichtstruktur besteht.
2. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Arbeitselektrode aus Graphit oder interkaliertem Graphit besteht.
3. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt transparent ist.
4. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt nicht transparent ist.
5. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt fest ist.
6. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt ein Supraionenleiter ist.
7. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt mit einem metallischen Ionenreservoir in Verbindung steht.
8. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt aus Li_3N bzw. Li- β -Aluminat besteht.
9. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt flüssig ist.



10. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige Elektrolyt aus organischen Lösungsmitteln mit einem oder mehreren gelösten Salzen besteht.

5

11. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige Elektrolyt aus einem in Dimethylsulfoxid gelösten K-, Na-, Li-, Be-, Ba-Salz besteht.

10

12. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt gel- bzw. pastenförmig ist.

15

13. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Interkalation eingelagerte Substanz aus einem Elektronendonator für das Graphit besteht.

20

14. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Donatorsubstanz ein Metall, ein Metallgemisch oder eine Metallverbindung ist.

25

15. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Donatorsubstanz Metalle der Alkali- oder Erdalkaligruppe enthält.

30

16. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Lithium, Natrium oder Kalium ist.

17. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Rubidium oder Caesium ist.

35

18. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Interkalation eingelagerte Substanz aus einem Elektronenakzeptor für das Graphit besteht.



- 11 -

19. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Akzeptorsubstanz Halogene und Halogenverbindungen enthält.
- 5 20. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Akzeptorsubstanz Säuren oder Salze enthält.
- 10 21. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gegenelektrode durchsichtig ist.
- 15 22. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode durch die gesamte Schichtdicke interkaliert ist, wodurch die Farbreaktion rückseitig sichtbar ist.
23. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode segmentiert ist.
- 20 24. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gegenelektrode segmentiert ist.
- 25 25. Elektrooptische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zur Arbeits- und Gegenelektrode eine Referenzelektrode vorhanden ist.



- 1 -

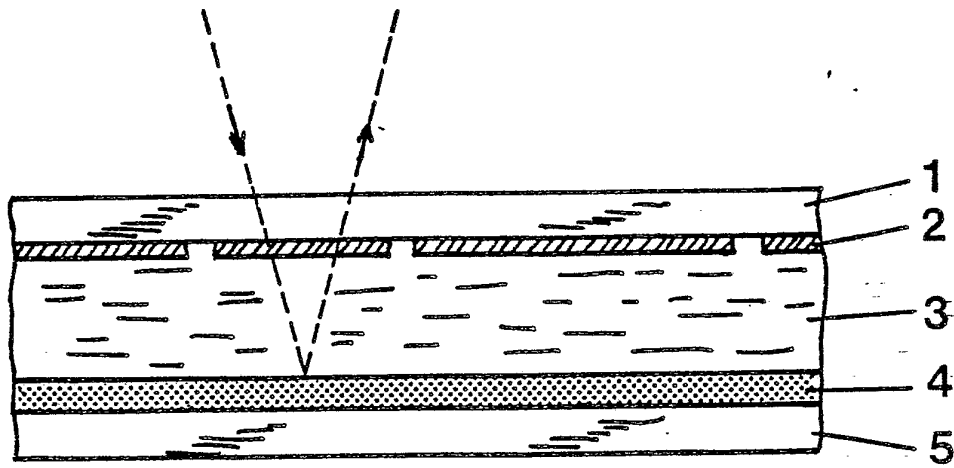


Fig. 1

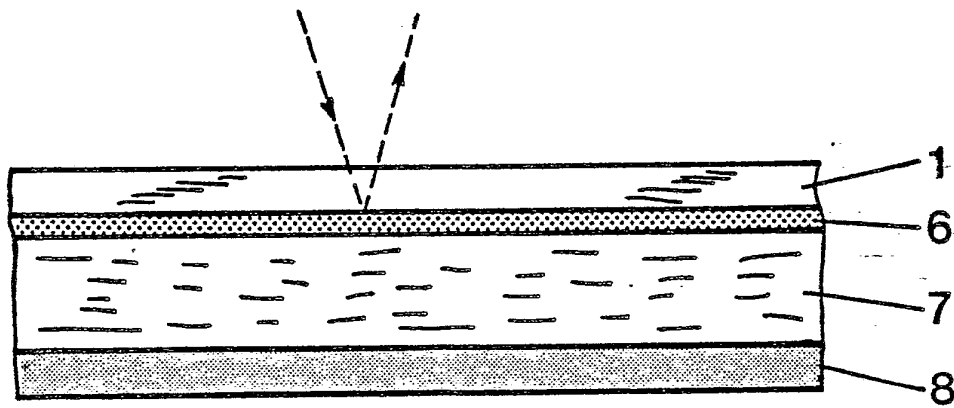


Fig. 2

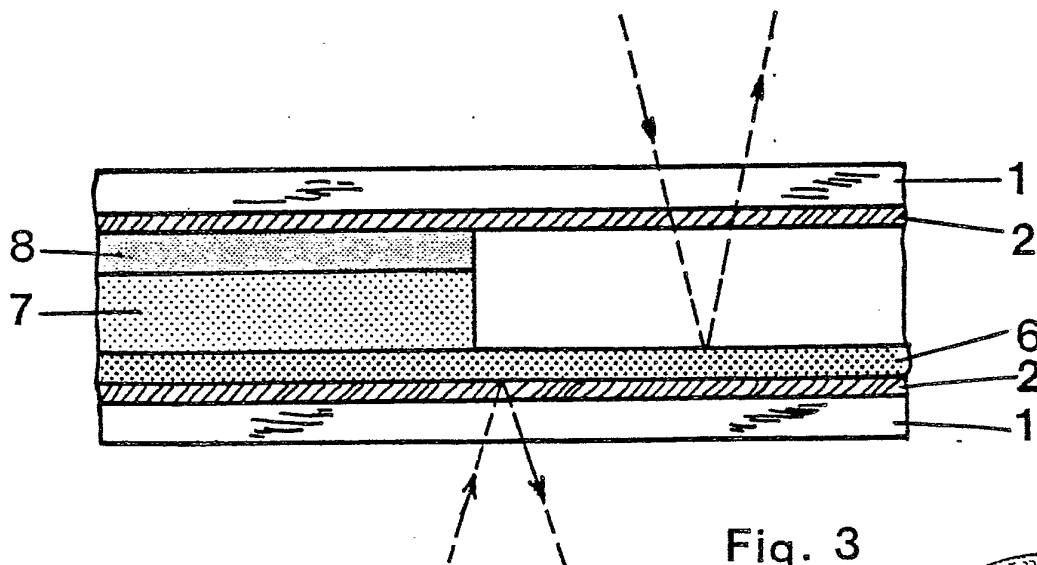


Fig. 3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/CH 79/00135

I. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ³		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder sowohl nach der nationalen Klassifikation als auch nach der IPC Int.Cl. ³ G 02 F 1/17 // C 01 B 31/02		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁴		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ³	G 02 F 1/17; G 02 F 1/19; C 01 B 31/02	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁵		
III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN ¹⁴		
Art +	Kennzeichnung der Veröffentlichung, ¹⁶ mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. 18
	DE, A, 2433044, veröffentlicht am 2. Januar 1976, siehe Seite 8, letzter Absatz, Seite 10, Zeilen 5 bis 11 und Patentansprüche 1,5,6,10,21 und 23, B.B.C. A.G. Brown Boveri --	1,2,5-8, 10,13-16
	Thin Solid Films, Band 50, Nummer 1, Mai 1978 (Elsevier Sequoia Lausanne) M. Green "Atom motion in tungsten bronze thin films" siehe Seiten 145 bis 150, insbesondere Seite 145 und 146 --	1,5-7,9
A	FR, A12297472, veröffentlicht am 6. August 1976, siehe Seite 1, Zeile 1 bis Seite 2, Zeile 10; Seite 3, Zeile 31 bis Seite 5, Zeile 25; Figuren 1 und 2c, Imperial Chemical Industries --	1,3,5-8 23
A	US, A, 4041220, veröffentlicht am 9. August 1977, siehe Spalten 1 und 2; Spalte 4, Zeilen 37 bis 49; Spalte 5, Zeilen 47 bis 61; Spalte 6, Zeile 24 bis Spalte 7, Zeile 33, M.B. Armand --	1,2,5-14, 13-17
+ Besondere Arten von angegebenen Veröffentlichungen: ¹⁵		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert</p> <p>"E" frühere Veröffentlichung, die erst am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die aus anderen als den bei den übrigen Arten genannten Gründen angegeben ist</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem Anmeldedatum, aber am oder nach dem beanspruchten Prioritätsdatum erschienen ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung die am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben wurde</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche ² 14. Januar 1980		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ² 28. Januar 1980
Internationale Recherchenbehörde ¹ EUROPÄISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ²⁰ G.L.M. Kruidenberg

FORTSETZUNG DER ANGABEN VOM ZWEITEN BLATT

A	US, A, 4110015, veröffentlicht am 29. August 1978, siehe Spalte 2, Zeilen 18 bis 25; Spalte 2, Zeile 63 bis Spalte 3, Zeile 28 und Tabelle 1, T.B. Reddy --	10,11,26
A	Catalysis Reviews, Band 10, Nummer 2, 1974, (M. Dekker, New York) M.A.M. Boersma "Catalytic Properties of Alkali Metal-Graphite Intercalation Compounds", siehe Seiten 243 bis 280, insbesondere Seite 254, letzter Absatz -- ./.	2,13-17

V. ☐ BEMERKUNGEN ZU DEN ANSPRÜCHEN, DIE SICH ALS NICHT RECHERCHIERBAR ERWIESEN HABEN ¹⁰⁾

Dieser internationale Recherchenbericht geht gemäß Artikel 17 Absatz 2 Buchstabe a aus folgenden Gründen auf einige Ansprüche nicht ein:

- ☐ Ansprüche Nr., weil sie sich auf Gebiete beziehen, in bezug auf die diese Behörde nicht zur Durchführung einer Recherche verpflichtet ist, nämlich
- ☐ Ansprüche Nr., weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle Recherche nicht durchgeführt werden kann ¹³⁾, insbesondere

VI. ☐ BEMERKUNGEN BEI MANGELNDER EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG ¹¹⁾

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

- ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
- ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren gezahlt worden sind, also auf die folgenden Ansprüche:
- ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die zuerst in den Ansprüchen erwähnte Erfindung; sie ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkung hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

FORTSETZUNG DER ANGABEN VOM ZWEITEN BLATT

A

Comptes Rendus des Séances de l'Académie
des Sciences, Band 281, 8. September
1975 (Gauthier-Villars Paris)
D. Billaud "Nouveaux composés d'inser-
tion graphite-sodium-baryum", siehe
Seiten C-305 bis C-306

2, 13-16

V. ☐ BEMERKUNGEN ZU DEN ANSPRÜCHEN, DIE SICH ALS NICHT RECHERCHIERBAR ERWIESEN HABEN ¹⁰

Dieser internationale Recherchenbericht geht gemäß Artikel 17 Absatz 2 Buchstabe a aus folgenden Gründen auf einige Ansprüche nicht ein:

1. ☐ Ansprüche Nr., weil sie sich auf Gebiete beziehen, in bezug auf die diese Behörde nicht zur Durchführung einer Recherche verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr., weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle Recherche nicht durchgeführt werden kann ¹³⁾, insbesondere

VI. ☐ BEMERKUNGEN BEI MANGELNDER EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG ¹¹⁾

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren gezahlt worden sind, also auf die folgenden Ansprüche:
3. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die zuerst in den Ansprüchen erwähnte Erfindung; sie ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkung hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH79/00135

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ³ G 02 F 1/17 // C 01 B 31/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ³	G 02 F 1/17; G 02 F 1/19; C 01 B 31/02	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
	DE, A, 2433044, published on 2 January 1976, see Page 8, last paragraph, Page 10, lines 5 to 11 and Claims 1,5,6,10,21 and 23, B.B.C. A.G. Brown Boveri	1,2,5-8,10,13-16
	Thin Solid Films, volume 50, no. 1 May 1978 (Elsevier Sequoia Lausanne) M.Green "Atom motion in tungsten bronze thin films" see Page 145 to 150, in particular Page 145 and 146	1,5-7,9
A	FR, A1, 2297472, published on 6 August 1976, see Page 1, line 1 to Page 2, line 10; Page 3, line 31 to Page 5, line 25; Figures 1 and 2c, Imperial Chemical Industries	1,3,5-8,23
A	US, A, 4041220, published on 9 August 1977, see Columns 1 and 2; Column 4, lines 37 to 49; Column 5, lines 47 to 61; Column 6, line 24 to Column 7, line 33, M.B. Armand	1,2,5-11,13-17
A	US, A, 4110015, published on 29 August 1978, see Column 2, lines 18 to 25; Column 2, line 63 to Column 3, line 28 and Table 1, T.B. Reddy	10,11,26
A	Catalysis Reviews, volume 10, no. 2, 1974, (M.Dekker, New York) M.A.M.. Boersma "Catalytic Properties of Alkali Metal-Graphite Intercalation Compounds", see Pages 243 to 280, in particular Page 254, last paragraph	2,13-17
A	Comptes Rendues des Séances de l'Académie des Sciences, volume 281,8.Sep-September 1975 (Gauthier-Villars Paris) D.Billaud "Nouveaux composés d'insertion graphite-sodium-baryum", see Pages C-305 to C-306	2,13-16
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or 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</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ¹⁹		Date of Mailing of this International Search Report ²⁰
14 January 1980 (14.01.80)		28 January 1980 (28.01.80)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
EUROPEAN PATENT OFFICE		