

**(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
13. Januar 2011 (13.01.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/003513 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 2/16 (2006.01) **H01M 10/44** (2006.01)
H01M 10/42 (2006.01)

(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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/003810

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juni 2010 (22.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 032 050.4 7. Juli 2009 (07.07.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LI-TECH BATTERY GMBH** [DE/DE]; Am Wiesengrund 7, 01917 Kamenz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHAEFER, Tim** [DE/DE]; Am Sportplatz 15, 99762 Niedersachswerfen (DE). **GUTSCH, Andreas** [DE/DE]; Kaethe-Kollwitz-Strasse 4, 59348 Luedinghausen (DE).

(74) Anwalt: **WALLINGER, Michael**; Wallinger Ricker Schlotter Foerstl, Zweibrückenstrasse 5-7, 80331 München (DE).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: SECONDARY BATTERY WITH A RAPID CHARGING CAPABILITY

(54) Bezeichnung : SEKUNDÄRBATTERIE MIT SCHNELLADEFÄHIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a secondary battery, in particular a lithium-ion secondary battery, which has a rapid charging capability. The secondary battery has at least one electrochemical cell and an electrical charge control system, wherein the electrochemical cell has at least two electrodes and at least one separator, wherein the charge control system is designed to monitor the process of charging the secondary battery such that, at least at times, it allows a relative charging current with a charging current value which, in particular, is at least 1 C, and wherein the separator has a coating which is composed of an ion-conducting material which has at least one inorganic component. The invention furthermore relates, in particular, to a lithium-ion secondary battery, to a charge control system for a secondary battery, to an electrochemical cell for a secondary battery, to an arrangement comprising at least one electrode and a separator for an electrochemical cell such as this, and to a method for carrying out a rapid charging process of a secondary battery.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Sekundärbatterie, insbesondere eine Lithium-Ionen- Sekundärbatterie, die Schnellladefähigkeit aufweist. Die Sekundärbatterie umfasst mindestens eine galvanische Zelle und ein elektrisches Ladesteuerungssystem, wobei die galvanische Zelle mindestens zwei Elektroden und mindestens einen Separator aufweist, wobei das Ladesteuerungssystem zur Kontrolle des Ladevorgangs der Sekundärbatterie derart ausgebildet ist, dass es zumindest zeitweilig einen relativen Ladestroms mit einem Ladestromwert erlaubt, der insbesondere mindestens 1 C beträgt, und wobei der Separator eine Beschichtung aufweist, die ein ionenleitendes Material umfasst, das mindestens eine anorganische Komponente aufweist. Ferner betrifft die Erfindung insbesondere eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, ein Ladesteuerungssystem für eine Sekundärbatterie, eine galvanische Zelle für eine Sekundärbatterie, eine Anordnung aus mindestens einer Elektrode und einem Separator für eine solche galvanische Zelle, und ein Verfahren zur Durchführung eines Schnellladevorgangs einer Sekundärbatterie.

WO 2011/003513 A1

Sekundärbatterie mit Schnellladefähigkeit

B e s c h r e i b u n g

- Die vorliegende Erfindung betrifft eine Sekundärbatterie, insbesondere eine Lithium-Ionen-
5 Sekundärbatterie, ein Ladesteuerungssystem für eine Sekundärbatterie, eine galvanische
Zelle für eine Sekundärbatterie, eine Anordnung aus mindestens einer Elektrode und einem
Separator für eine solche galvanische Zelle, und ein Verfahren zur Durchführung eines
Schnellladevorgangs einer Sekundärbatterie.
- 10 Ein wichtiger Aspekt bei der Bereitstellung von Sekundärbatterien ist die Ladedauer oder
Ladezeit, innerhalb der die Sekundärbatterie aus einem Entladungszustand wieder aufgela-
den werden kann. Sie spielt insbesondere beim Betrieb von Hochenergie- und Hoch-
leistungs-Sekundärbatterien, insbesondere vom Typ Lithium-Ionen Akkumulator, als An-
triebsbatterien in motorisierten Fahrzeugen eine wichtige Rolle. Solche Sekundärbatterien
15 weisen aufgrund des hohen Energiespeicherbedarfs entsprechend hohe Kapazitäten auf.
Beim Laden tritt wegen der großen Kapazität der Sekundärbatterien das Problem auf, dass
zum Erzielen einer akzeptablen Ladezeit, insbesondere möglichst kurzen Ladezeit, der La-
destrom relativ groß sein muss. Ein großer Ladestrom hat insbesondere wegen des endli-
chen Innenwiderstandes und der elektrischen Widerstände der stromführenden Leiter jeder
20 Sekundärbatterie eine thermische Belastung für die Sekundärbatterie zur Folge, insbesonde-
re für deren Zellen, was ein Sicherheitsrisiko darstellt. Die meisten kommerziell erhältlichen
Sekundärbatterien, insbesondere Lithium-Ionen-Sekundärbatterien, lassen sich deshalb aus
Sicherheitsgründen mit einem nach oben beschränkten geringen Ladestrom aufladen, der
eine entsprechend lange Ladezeit von z.B. mehr als acht Stunden zur Folge haben kann.
25
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Sekundärbatterie, insbesondere eine Li-
thium-Ionen-Sekundärbatterie, ein Ladesteuerungssystem für eine Sekundärbatterie, eine
galvanische Zelle für eine Sekundärbatterie, eine Anordnung aus mindestens einer Elektrode
und einem Separator für eine solche galvanische Zelle, und ein Verfahren zur Durchführung
30 eines Schnellladevorgangs einer Sekundärbatterie bereitzustellen, die eine Schnellladung
ermöglichen und gleichzeitig sicher sind.

- Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche, insbesondere mit der Sekundärbatterie gemäß Anspruch 1, mit dem Ladesteuerungssystem für eine Sekundärbatterie gemäß Anspruch 12, mit der galvanischen Zelle für eine Sekundärbatterie gemäß Anspruch 13, mit der Anordnung aus mindestens einer Elektrode und einem Separator für eine solche galvanische Zelle gemäß Anspruch 14, und mit dem Verfahren zur Durchführung eines Schnellladevorgangs einer Sekundärbatterie gemäß Anspruch 15. Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.
- 10 Die erfindungsgemäße Sekundärbatterie ist insbesondere eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, kann aber außer einer Li-Ionen-Sekundärbatterie auch ein anderer Typ von Sekundärbatterie sein, und weist Schnellladefähigkeit auf. Die Sekundärbatterie umfasst mindestens eine galvanische Zelle und ein elektrisches Ladesteuerungssystem, wobei die galvanische Zelle mindestens zwei Elektroden und mindestens einen Separator aufweist, 15 wobei das Ladesteuerungssystem zur Kontrolle des Ladevorgangs der Sekundärbatterie derart ausgebildet ist, dass es zumindest zeitweilig einen relativen Ladestroms mit einem Ladestromwert vorsieht, wobei der relative Ladestrom der auf die Kapazität der Sekundärbatterie bezogene Ladestrom mit der Einheit C (A/Ah) ist, und wobei dieser Ladestromwert mindestens 1C beträgt und der Separator eine Beschichtung aufweist, die ein ionenleitendes 20 Material umfasst, das mindestens eine anorganische Komponente aufweist, wobei die Beschichtung so ausgebildet ist, dass sie bei Vorliegen dieses Ladestroms stabil ist.

In der vorliegenden Beschreibung werden Definitionen gegeben und bevorzugte Ausgestaltungsformen der Sekundärbatterie, insbesondere einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, des 25 Ladesteuerungssystems für eine Sekundärbatterie, einer galvanischen Zelle für eine Sekundärbatterie, einer Anordnung aus mindestens einer Elektrode und einem Separator für eine galvanische Zelle, und eines Verfahrens zur Durchführung eines Schnellladevorgangs einer Sekundärbatterie, gemäß der Erfindung, beschrieben. Darüber hinaus lassen sich allgemeine technische Definitionen im Gebiet der Batterietechnik dem Buch „Handbook of Batteries“, 30 David Linden, Thomas B. Reddy, Third Edition, 2002, MacGraw-Hill Verlag, entnehmen.

Die erfindungsgemäße Sekundärbatterie, das Ladesteuerungssystem, die galvanische Zelle und die Anordnung aus Elektrode und Separator für die galvanische Zelle sind vorzugsweise

insbesondere zur Verwendung als Antriebsbatterie eines motorisierten Fahrzeugs ausgebildet oder für diese Verwendung optimiert. Unter einem motorisierten Fahrzeug im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen Fahrzeuge aller Art verstanden werden, die ihre Bewegungsenergie wenigstens teilweise aus einem Motor beziehen, der einer Energiequelle (Energiespeicher) Energie entnimmt und diese wenigstens teilweise in Bewegungsenergie des Fahrzeugs umwandelt. Typische Beispiele solcher motorisierten Fahrzeuge sind unter anderem Kraftfahrzeuge für den Straßenverkehr, z.B. einspurige (z.B. Fahrräder) oder zweispurige KFZ, Lokomotiven, Schiffe und Flugzeuge. Als Motoren kommen insbesondere aber nicht ausschließlich Verbrennungsmotoren, Elektromotoren und Kombinationen aus solchen Antriebsaggregaten, sogenannte Hybridantriebe, in Betracht.

Die Erfindung ist aber nicht auf die Verwendung bei motorisierten Fahrzeugen beschränkt, sondern kann insbesondere überall dort eingesetzt werden, wo schnellladende Batterien nützlich sind, z.B. bei Mobiltelefonen und Notebooks sowie anderen elektronischen Unterhaltungs- oder Haushaltsgeräten oder Werkzeugen insbesondere für den Heimwerker- oder Profibedarf und dergleichen.

Unter einer Lithium-Ionen-Batterie ist vorliegend ein Lithium-Ionen-Akkumulator, eine Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, eine Lithium-Ionen-Batterie bzw. eine Lithium-Ionen-Zelle, aus der Serien- bzw. Reihenschaltung einzelner Lithium-Ionen-Zellen Batterien oder Akkumulatoreinrichtungen gebildet werden, zu verstehen. Das bedeutet, dass der Begriff Lithium-Ionen-Batterie hierin als Sammelbegriff für die im Stand der Technik gebräuchlichen, vorgenannten Begriffe verwendet wird.

Unter Schnellladung (englisch: fast charging) oder Schnellladefähigkeit wird vorliegend verstanden, dass das Laden der Sekundärbatterie aus einem entladenen Zustand von vorzugsweise 5% oder vorzugsweise 20% in einen geladenen Zustand von vorzugsweise entweder 60%, vorzugsweise 85 % oder vorzugsweise 95% ihrer vollen Kapazität innerhalb einer Ladezeit erfolgen kann oder erfolgt, wobei diese Ladezeit jeweils vorzugsweise maximal 240 min, 180 min, 120 min, 90 min und mehr bevorzugt maximal 60 min, 45 min, 30 min, 15 min, 5 min oder 1 min beträgt. Unter „voller Kapazität“ wird dabei die Kapazität verstanden, welche die Sekundärbatterie aufgrund ihres Gebrauchszustands aktuell maximal erreichen

kann. Diese volle Kapazität kann also z.B. kleiner oder gleich der nominellen Kapazität oder ursprünglichen Höchstkapazität der Sekundärbatterie sein.

Der relative Ladestrom, mit dem die Sekundärbatterie geladen wird, wird gewöhnlich definiert 5 als der auf die Kapazität der Sekundärbatterie oder Batteriezelle bezogene Ladestrom, so dass z.B. eine mit einem absoluten Ladestrom von 10A ladende Sekundärbatterie mit einer Kapazität von 10 Ah (Ampere-Stunden) einen relativen Ladestrom von 1C (Einheit C=A/Ah=1/h) aufweist. Der Ladestromwert beträgt vorzugsweise mindestens 1C, 2C, 4C, 6C, 8C, 10C, 12C, 15C, 20C, 40C, 80C oder 100C. Die Wahl des Ladestromwertes hängt 10 insbesondere von der Wahl des Aktivmaterials der Elektroden und insbesondere von der Wahl des Materials (=Werkstoff) des Separators ab.

Die Erfinder haben festgestellt, dass die Verwendung einer bestimmten Beschichtung für den 15 Separator es ermöglicht, insbesondere unter Verwendung von gegebenen Materialien für die Elektroden, eine schnellladefähige Sekundärbatterie bereitzustellen und eine entsprechende schnellladefähige galvanische Zelle sowie eine schnellladefähige Anordnung aus Elektrode und Separator bereitzustellen. Die resultierende Schnellladefähigkeit der Sekundärbatterie ist einerseits auf die besonderen ionenleitenden Eigenschaften des Separators zurückzuführen und ferner auf die Tatsache, dass sowohl die Beschichtung, der entsprechende Separator, die entsprechende Anordnung aus Elektrode und Separator, die entsprechende galvanische Zelle sowie die Batterie selber eine höhere thermische Belastbarkeit aufweisen, wodurch höhere Ladeströme tolerierbar sind und folglich kürzere Ladezeiten erreicht werden können. Diese Überlegenheit zeigt sich insbesondere gegenüber solchen bekannten Sekundärbatterien, deren Separatoren z.B. nur eine Polyethylenbasis aufweisen.

25

Die Beschichtung umfasst ein ionenleitendes Material, das mindestens eine anorganische Komponente aufweist. Die anorganische Komponente des Separators weist vorzugsweise eine mikroporöse Schicht zum Imprägnieren mit einem Elektrolyt auf, deren Porengrößen insbesondere im Wesentlichen kleiner als 4, 2 oder 1 μm sind. Die Beschichtung oder die 30 anorganische Komponente ist ferner vorzugsweise keramisch oder weist vorzugsweise eine keramische Komponente auf. Die Keramik ist vorzugsweise eine Oxid-Keramik und kann jeweils allein oder in beliebiger Kombination Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid, Titandioxid umfassen. Die Beschichtung weist besonders bevorzugt Magnesiumoxid auf. Die

anorganische Komponente des Separators entspricht vorzugsweise einer anorganischen Komponente des kommerziell erhältlichen Separatorkompositmaterials mit dem Handelsnamen SEPARION, das von der Evonik AG, Deutschland, erhältlich ist. Diese Beschichtung entspricht ferner vorzugsweise dem Beschichtungsmaterial SEPARION.

5

Unter Separatorkompositmaterial ist ein Material zur Separierung bzw. Trennung der Elektroden in einer elektrochemischen Vorrichtung, insbesondere einer Lithium-Ionen-Batterie zu verstehen, wie es beispielsweise unter dem Namen Separion® bekannt ist, oder wie es beispielsweise in der WO 2004/021499 oder der WO 2004/021477 und insbesondere der EP 1 10 017 476 B1, beschrieben ist.

Im Sinne der Erfindung ist unter der Beschichtung des Separators bzw. einem Separator auch eine elektrisch isolierende Einrichtung zu verstehen, welche eine Anode von einer Kathode trennt und beabstandet. Vorzugsweise ist eine Separatorschicht auf eine Anoden- 15 Schicht und/oder eine Kathodenschicht aufgetragen. Alternativ kann die poröse funktionelle Schicht auch direkt auf der Elektrode, z.B. auf der Aktivschicht einer negativen Elektrode aufgebracht werden. Die Separatorschicht bzw. der Separator nimmt auch einen Elektrolyt wenigstens teilweise auf, wobei der Elektrolyt vorzugsweise Lithium-Ionen enthält. Der Elektrolyt ist auch mit benachbarten Schichten des Elektrodenstapels elektrochemisch wirk- 20 verbunden. Vorzugsweise entspricht die geometrische Gestalt eines Separators im Wesentlichen der Gestalt einer Anode des Elektrodenstapels.

Vorzugsweise ist ein Separator dünnwandig, z.B. 4-25 µm dick, ausgebildet, besonders bevorzugt als mikroporöse Folie. Vorzugsweise ist ein Separator mit einem Vlies aus elektrisch 25 nicht leitfähigen Fasern ausgebildet, wobei das Vlies auf mindestens einer Seite mit einem anorganischen Material beschichtet ist. EP 1 017 476 B1 beschreibt einen derartigen Separator und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Vorzugsweise ist die Separatorschicht bzw. der Separator mit einem Additiv benetzt, welches auch die Beweglichkeit der Separatorschicht bzw. des Separators erhöht. Besonders bevorzugt erfolgt die Benetzung mit einem 30 ionischen Additiv. Vorzugsweise erstreckt sich die Separatorschicht bzw. der Separator wenigstens Bereichsweise über eine Begrenzungskante wenigstens einer Elektrode. Besonders bevorzugt erstreckt sich die Separatorschicht bzw. der Separator über sämtliche Begrenzungskanten benachbarter Elektroden hinaus.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung des Separators mit dieser Beschichtung kann insbesondere das Risiko eines Durchbrennens (englisch: Thermal Runaway) während dem Schnellladen der Sekundärbatterie reduziert werden, wodurch der Betrieb der Sekundärbatterie mit Schnellladefähigkeit sicherer wird. Thermal runaway ist das schnelle und unkontrollierte Freisetzen und Zersetzen von Aktivmaterial der Elektroden unter starkem Druckaufbau und Temperaturfreisetzung, welches nur schwierig aufzuhalten ist. Kommt es z.B. in einem Lithium-Ionen-Akkumulator zu einem lokalen Kurzschluss der internen Elektroden, z.B. weil der diese trennende Separator durch einen eingeschlossenen Fremdparticel verunreinigt ist oder weil eine sonstige lokale Inhomogenität des Separators vorliegt, so kann der Kurzschluss-Strom die nähere Umgebung der Schadstelle so weit aufheizen, dass die umliegenden Bereiche ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen werden. Der Prozess weitet sich aus und setzt die im Akkumulator gespeicherte Energie schlagartig frei. Dieser Effekt kann auf die umliegenden Zellen überspringen und ein Kaskadeneffekt tritt ein. Dadurch kann die gesamte Energie nebst Reaktionsenergie eines Li-Akku freigesetzt werden.

Der Mechanismus der Thermal-Runaway-Reaktion kann bei Temperaturen ab 180°C auftreten, kann aber auch schon bei Temperaturen über 80 – 150 °C eintreten, wenn der SEI (solid electrolyte interface) Layer der negativen Elektrode geschädigt wird und diese z.B. in einer exothermen Reduktion des Elektrolyten mit lithiiertem Interkalationsgrafit reagiert. In einer ersten Phase, insbesondere bei einem ersten Temperaturregime bis 80 – 150°C, tritt in der Regel keine Thermal-Runaway-Reaktion ein. In einer zweiten Phase, insbesondere bei einem zweiten Temperaturregime bis um die 180 °C und darüber, kann eine zusätzliche Reaktion des Elektrolyten auf der Kathodenoberfläche beginnen, so dass sich im Inneren der Zelle ein Druck aufgebaut. In einer dritten Phase, insbesondere bei einem dritten Temperaturregime über 180 °C und 200 °C, kann eine Zersetzung des Kathodenaktivmaterials mit einer exothermen Reaktion starken Maßes erfolgen. Die Anodenpassivierungsschichten können völlig zerstört werden und freier Elektrolyt kann exotherm zersetzt werden. Es können durch die Zersetzung des Kathodenmaterials sehr hohe Temperaturen und starker Rauch entstehen.

Dies wird bei einer Zelle mit dem erfindungsgemäßen Separator nicht in herkömmlicher Weise eingeleitet, weil diese Zelle immer in der ersten Phase und der zweiten Phase stabil bleibt

und kein Thermal Runaway ausgelöst wird. Ein kurzzeitiger Temperatureinfluss und Reaktionsbeginn in der Zelle, z.B. um die 200°C oder darüber, bewirkt die Auslösung eines lokalen Thermal Runaways, der sich aber nicht fortsetzt oder ausweitet. Die Zelle wird nur sektorale geschädigt. Durch dieses stabile Verhalten und das Niederschlagen der Reaktion durch diese Schichten in einer Sekundärbatterie, insbesondere einer Sekundärbatterie in Hochenergie und Hochleistungsausführung, insbesondere für den Antrieb motorisierter Fahrzeuge, kann der negative Effekt nicht kaskadenartig auf benachbarte Zellen überreten. Die Zerstörung des gesamten Akkus kann so vermieden werden, wodurch dessen Betrieb sicherer wird.

- 10 Die Beschichtung ist so ausgebildet, dass sie bei Vorliegen des Ladestroms, der insbesondere zum Erzielen einer Schnellladung möglichst groß ist, stabil ist; „stabil“ bedeutet, dass unter normalen Umständen, wenn außer der Temperatur keine weiteren Störungen vorliegen, keine Thermal-Runaway-Reaktion auftritt. Um die Beschichtung stabil zu halten, ist sie vorzugsweise so gestaltet, dass sie für den (Ionen-)Strom einen möglichst kleinen elektrischen Widerstand darstellt und dass insbesondere der resultierende Innenwiderstand der Sekundärbatterie möglichst klein ist. Vorzugsweise wird die Beschichtung so ausgestaltet, dass –optional in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyt- die Ionenleitfähigkeit möglichst groß ist, insbesondere die Leitfähigkeit für Lithium-Ionen. Es ist möglich und bevorzugt, dass die durchschnittliche Größe der Mikroporen der Beschichtung so gewählt wird, dass die Beschichtung bei Vorliegen des Ladestroms stabil ist. Dazu wird die Porengröße möglichst groß gehalten, insbesondere zwischen 1 und 5 µm oder zwischen 1 und 4 µm oder zwischen 2 und 4 µm oder zwischen 3 und 4 µm im Durchmesser. Ferner umfasst die Beschichtung vorzugsweise molekulare Bausteine, die amorphe oder kristalline Anordnungen ausbilden, die den (Lithium-)Ionenfluß fördern und insbesondere den (Lithium-)Ionenfluß in drei Raumrichtungen anstatt nur in zwei Raumrichtungen ermöglichen.
- 15
- 20
- 25

Das Ladesteuerungssystem ist vorzugsweise Teil eines Batteriemanagementssystems (BMS) oder ist ein BMS oder ist in einem BMS enthalten. Derartige Batteriemanagementsysteme überwachen nicht nur die elektrischen Betriebsparameter eines (Lithium-Ionen-)Akkumulators, sondern auch dessen Temperatur unter Benutzung gebräuchlicher, am (Lithium-Ionen-)Akkumulator angeordneter Temperatursensoren. Üblicherweise sind die Temperatursensoren an der Außenseite des Gehäuses eines (Lithium-Ionen-)Akkumulators angebracht, so dass eine insbesondere übermäßige Erwärmung oder gar eine lokale Überhit-

zung an den innerhalb des Gehäuses angeordneten, stromführenden Elementen des Akkumulators nicht unmittelbar bzw. nur mit einer Zeitverzögerung detektiert werden können.

Vorzugsweise ist bei der Sekundärbatterie mindestens ein dem Ladesteuerungssystem zu-
5 geordneter Temperatursensor vorgesehen oder es sind mehrere Temperatursensoren vor-
gesehen, wodurch eine Temperatur der galvanischen Zelle oder mehrere Temperaturen er-
fasst werden. Auf diese Weise kann die Zelltemperatur gemessen werden, wodurch die Bat-
terie sicherer wird. Insbesondere kann die Ladezeit verkürzt werden, wenn das Ladesteue-
10 rungssystem so ausgestaltet ist, dass der Ladestrom in Abhängigkeit vom zugelassenen
Grenzwert der Zelltemperatur maximiert wird. Diese Grenztemperatur ist vorzugsweise ab-
hängig gewählt vom -und insbesondere optimiert auf das- Material des Separators oder des-
sen Beschichtung und liegt vorzugsweise zwischen 60°C und 180°C, vorzugsweise zwischen
70°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 80°C
15 und 120°C oder vorzugsweise zwischen 100°C und 120°C. Die Grenztemperatur kann einen
Temperatur-Sicherheitsabstand zu den rein materialtechnisch möglichen Grenztemperaturen
berücksichtigen, der unter Berücksichtigung von empirisch zu erwartenden oder berechneten
Wahrscheinlichkeitsdaten die Wahrscheinlichkeit eines Thermal-Runaways weiter reduziert.

Das Ladesteuerungssystem ist vorzugsweise zur Kontrolle des Ladevorgangs unter Berück-
20 sichtigung einer Zelltemperatur der galvanischen Zelle und einer vorbestimmten Grenztem-
peratur ausgebildet. Zu diesem Zweck kann das Ladesteuerungssystem elektrische Schalt-
kreise, insbesondere programmierbare elektrische Schaltkreise, aufweisen, mittels denen
insbesondere ein Programm zur Schnellladung der Sekundärbatterie ausgeführt werden
kann. Mittels einem solchen Programm kann von dem Ladesteuerungssystem ein Verfahren,
25 insbesondere das des Anspruchs 15, zur Durchführung eines Schnellladevorgangs einer
Sekundärbatterie umgesetzt werden.

Das Ladesteuerungssystem ist vorzugsweise so gestaltet, dass es den Ladevorgang in Ab-
hängigkeit von der Zelltemperatur und der Grenztemperatur steuert und insbesondere den
30 absoluten Ladestrom reduziert oder nahezu (z.B. auf unter 5% des Anfangswertes eines
zeitweilig konstanten Ladestroms) oder vollständig unterbricht, wenn die Zelltemperatur die
Grenztemperatur erreicht.

Das Ladesteuerungssystem ist ferner vorzugsweise so gestaltet, dass das Laden im Konstantstrom-Ladeverfahren (CC, constant current), im Pulsladeverfahren, im Konstantspannungs-Ladeverfahren (CV, constant voltage), im Konstantstrom-Konstantspannungs-Ladeverfahren (CCCV) oder in einem Verfahren erfolgt, dass diese Verfahren kombiniert.

5

Das Ladesteuerungssystem ist ferner vorzugsweise zum Schnellladen ausgestaltet, insbesondere zum Laden der Sekundärbatterie aus einem entladenen Zustand von 20% in einen geladenen Zustand von vorzugsweise 60% oder 85 % ihrer vollen Kapazität innerhalb einer Ladezeit ausgebildet ist, wobei diese Ladezeit jeweils vorzugsweise maximal 240 min, 180 min, 120 min, 90 min und mehr bevorzugt maximal 60 min, 45 min, 30 min, 15 min, 5 min oder 1 min beträgt. Das Ladesteuerungssystem für eine Sekundärbatterie ist vorzugsweise zur Durchführung eines Schnellladevorgangs gemäß dem Verfahren nach Anspruch 15 ausgebildet.

10

15 Das Ladesteuerungssystem ist ferner vorzugsweise derart gestaltet, dass der Ladestromwert vorzugsweise mindestens 2C, 4C, 6C, 8C, 10C, 12C, 15C, 20C, 40C, 80C oder 100C beträgt, oder zwischen jeweils zweien dieser Werte liegt.

20 Das Problem der thermischen Belastung bei Schnellladung einer Sekundärbatterie tritt insbesondere in Abhängigkeit vom Material der Aktivschicht der positiven Elektrode unterschiedlich stark auf. Eine Elektrode der galvanischen Zelle, insbesondere die positive Elektrode (entspricht beim Entladen des Akkus der Kathode) weist vorzugsweise eine Aktivschicht auf, die vorzugsweise eine Phospatverbindung, insbesondere ein Lithium-Eisen-Phosphat, umfasst. Eine Aktivschicht kann insbesondere so aufgebaut sein, wie in der EP 0
25 904 607 B1 beschrieben und ausgeführt.

Unter der negativen Elektrode einer Lithium-Ionen-Batterie ist die Elektrode zu verstehen, an der sich beim Ladevorgang die positiv geladenen Lithium-Ionen, die durch den Elektrolyten hindurch von der Gegenelektrode (der positiven Elektrode bzw. Kathode) 30 geliefert werden, ansammeln, und von der die Lithium-Ionen beim Entladen zurück in die Gegenelektrode wandern.

Ferner ist es möglich und bevorzugt, dass eine Aktivschicht einer Elektrode der galvanischen Zelle, insbesondere der positiven Elektrode, ein Metalloxid aufweist, insbesondere die Metalloxide der Metalle Nickel und/oder Mangan und/oder Cobalt. Vorzugsweise weist die Aktivschicht NMC (lithiated nickel-manganese-cobalt oxide) auf, insbesondere mit einem

- 5 Gewichtsanteil von 85 – 95 % und insbesondere im Mengenverhältnis von 1 Li mit jeweils 1/3 Ni, Mn und Co. Es wurde z.B. überraschend festgestellt, dass bei der Kombination einer NMC-Elektrode mit einem Separator, der die beschriebene Beschichtung, z.B. SEPARION-Beschichtung, aufweist, eine Thermal-Runaway-Reaktion beim Schnellladen nur in der Temperaturregion von >180°C auftritt und die Kombination in den Temperaturbereichen <180°C
10 stabil blieb. Diese Beobachtung gilt insbesondere für Sekundärbatterie-(Stapel-)Zellen mit Kapazitäten von vorzugsweise größer als 10 Ah, vorzugsweise größer als 20 Ah, vorzugsweise größer als 30 Ah, vorzugsweise größer als 40 Ah, und gilt z.B. insbesondere für eine großformatige Stapelzelle mit > 40 Ah und nominal 3,6 V.
- 15 Eine Aktivschicht kann aus Aktivmassepertikeln mit einer Korngröße von z.B. 5-40 µm gebildet sein. Unter der genannten Aktivschicht der negativen Elektrode ist die Schicht zu verstehen, in der die elektrochemischen Vorgänge der Anlagerung von Lithium-Ionen beim Laden bzw. der Wiederabgabe von Lithium-Ionen an den Elektrolyten beim Entladen vorgehen.
- 20 Dabei kann die Aktivschicht beispielsweise aus Graphit, sogenanntem „Hard Carbon“ (eine amorphe Kohlenstoffmodifikation) oder aus nanokristallinem, amorphen Silizium bestehen, wobei die Lithium-Ionen sich in den vorgenannten Materialien durch sogenannte Interkalation beim Laden ansammeln. Wenn die negative Elektrode aus Graphit besteht, bewegen sich Lithium-Ionen beim Laden zwischen die Graphitebenen (nC) der negativen Elektrode und
25 bilden mit dem Kohlenstoff eine Interkalationsverbindung (LinxnC).

Die Aktivschicht kann auch aus Lithium-Titanat (Li₄Ti₅O₁₂) bestehen. Weitere Materialien zum Ausbilden der Aktivschicht umfassen beispielsweise: metallisches Lithium; Legierungen auf Zinnbasis; Metallnitride oder Phosphide, die in der Lage sind, Lithium einzulagern, wie
30 beispielsweise CoN₃, NiN₃, CuN₃, oder FeP₂; Nitride LixMyN₂, wobei M beispielsweise Mo, Mn oder Fe ist und vorzugsweise x = 0,01 bis 1, mehr bevorzugt 0,2 bis 0,9, und y = 1-x ist; Nitride Li_{3-x}M_xN, wobei M ein Übergangsmetall ist und vorzugsweise x = 0,1 bis 0,9, mehr bevorzugt 0,2 bis 0,8; und/oder Phosphide LixMyP_z, wobei M ein Metall wie beispielsweise

Cu, Mn oder Fe ist und vorzugsweise $x = 0,01$ bis 1 , mehr bevorzugt $0,2$ bis $0,9$ ist, $y = 1-x$ ist; und z eine ganze Zahl ist, die so groß gewählt ist, dass die Verbindung keine elektrische Ladung aufweist. Die Aktivschicht kann auch aus einer beliebigen Mischung der vorgenannten Materialien bestehen.

5

Unter den genannten Aktivmassepartikel sind die, beispielsweise kristallinen, Partikel des die Aktivschicht ausbildenden Materials, zwischen denen die Lithium-Ionen sich beim Laden ansammeln, zu verstehen. Für Graphit als negatives Elektrodenmaterial kann ein Aktivmassepartikel auch eine Graphitebene sein. In einer für den Einsatz fertiggestellten Elektroden 10 für eine Lithium-Ionen-Zelle können die Aktivmassepartikel auch mittels eines Bindemittels zum Ausbilden der Aktivschicht miteinander verbunden bzw. aneinander haftend sein.

Die Aktivschicht kann im Wesentlichen aus aneinander haftenden Aktivmassepartikeln bestehen und die äußere Oberfläche der Aktivschicht ist im Wesentlichen durch die zur Außenseite der Aktivschicht hin exponierten Oberflächen der Aktivmassepartikel gebildet. Unter der „zur Außenseite der Aktivschicht hin exponierten Oberfläche“ ist die für das Ansammeln der Lithium-Ionen zugängliche Oberfläche der die Aktivschicht ausbildenden Aktivmassepartikel zu verstehen. Diese äußere Oberfläche der Aktivschicht kann zumindest teilweise mit Nanopartikeln oder andersförmigen Nanoteilchen beschichtet sein.

20

Eine Elektrode und/oder der Separator kann einen Träger oder eine Trägerstruktur bzw. eine Trägerschicht aufweisen.

Die Trägerschicht kann im Wesentlichen aus Trägerfasern bestehen und die äußere Oberfläche der Trägerschicht ist dann im Wesentlichen durch die zur Außenseite der Trägerschicht hin exponierte Oberfläche der Trägerfasern gebildet. Die Ausbildung der Trägerschicht aus Trägerfasern bewirkt, dass die Trägerschicht selbsttragend wird.

Zumindest die oberste Faserschicht der die Trägerschicht bildenden Trägerfasern kann im Wesentlichen allseitig mit Nanopartikeln beschichtet sein. Diese Ausführungsform ist vorteilhaft, wenn eine mit Nanopartikeln beschichtete Faserschicht auf einem Substrat von nicht mit Nanopartikeln behandelten Faserschichten zur Ausbildung der Trägerschicht aufgebracht wird.

Auch können die die Trägerschicht bildenden Trägerfasern im Wesentlichen allseitig mit Nanopartikeln beschichtet sein. Diese Ausführungsform ist vorteilhaft, wenn die Beschichtung der Fasern mit Nanopartikeln, insbesondere beispielsweise aus Haftungsgründen, vor dem

5 Verarbeiten der Trägerfasern zur Trägerschicht ausgeführt wird.

Die Trägerschicht kann aus gewebten oder aus nicht gewebten Trägerfasern bestehen. Dadurch sind in der Anwendung sowohl Gewebe als auch Vliese möglich.

10 Die Trägerfasern können Polymerfasern oder zum Ausbilden eines Gewebes geeignete Stahldrähte, insbesondere Edelstahldrähte, sein. Polymerfasern und Stahldrähte sind leicht verfügbare und preiswerte Ausgangsmaterialien zum Ausbilden der Trägerschicht für das Separatorkompositmaterial. Vorzugsweise ist die Trägerschicht ein Edelstahlgewebe oder ein Polymervlies. Dies sind besonders preiswert und vielfältig verfügbare Rohstoffmaterialien
15 für die Trägerschicht.

Die Aktivschichten der Elektroden und/oder der Separator oder der Träger können jeweils ganz oder teilweise mit Nanopartikeln (z.B. Aluminiumoxid (Al₂O₃), Zirkonoxid (ZrO₂) oder Siliziumoxid (SiO₂) oder aus einer Mischung von diesen oder NMC) beschichtet sein.

20 Nanopartikel sind vorliegend vorzugsweise Teilchen mit einer Dimension, z.B. einem Durchmesser oder einer Dicke, von weniger als 500 nm. Alternativ oder zusätzlich zu Nanopartikeln können auch Nanostäbchen, Nanoplättchen oder aus solchen Nanosubteilchen gebildete Teilchen mit komplexeren Geometrien, z.B. Tetrapods, zur Beschichtung verwendet werden. Mit einer Beschichtung mit solchen Teilchen kann das Leistungsvermögen der negativen Elektrode (Anode beim Entladen), wie experimentell gefunden wurde, verbessert werden, insbesondere, wenn die Teilchen kammartig an der Aktivschicht angeordnet werden. Auch die Beständigkeit gegenüber einer Thermal-Runaway-Reaktion und damit die Schnellladefähigkeit kann mit einer Beschichtung mit solchen Teilchen verbessert werden.

25 30 Die erfindungsgemäße galvanische Zelle für eine Sekundärbatterie, die Schnellladefähigkeit aufweist, umfasst mindestens zwei Elektroden und mindestens einen Separator, der insbesondere bei Temperaturen bis zu 180°C im Wesentlichen keine strukturellen Schäden erleidet.

Im Sinne der Erfindung ist unter einer galvanischen Zelle eine Einrichtung zu verstehen, welche auch zur Abgabe elektrischer Energie und zur Wandlung von chemischer Energie in elektrische Energie dient. Dazu weist die galvanische Zelle wenigstens zwei Elektroden unterschiedlicher Polarität und den Elektrolyt auf. Je nach Bauart ist die galvanische Zelle auch in der Lage, beim Laden elektrische Energie aufzunehmen, in chemische Energie zu wandeln und abzuspeichern. Die Wandlung von elektrischer in chemische Energie ist verlustbehaftet und von unumkehrbaren chemischen Reaktionen begleitet. Ein elektrischer Strom in eine galvanische Zelle oder aus dieser heraus kann eine elektrische Heizleistung bewirken.

10 Diese elektrische Heizleistung kann zur Temperaturerhöhung der galvanischen Zelle führen. Mit steigender Temperatur nehmen unumkehrbare chemische Reaktionen zu. Diese unumkehrbaren chemischen Reaktionen können bewirken, dass Bereiche einer galvanischen Zelle für die Wandlung und/oder Speicherung von Energie nicht mehr zur Verfügung stehen. Mit einer zunehmenden Zahl von Ladevorgängen gewinnen diese Bereiche an Umfang. Damit

15 sinkt die nutzbare Ladekapazität einer galvanischen Zelle bzw. der Vorrichtung. Die galvanische Zelle kann einen Elektrodenstapel umfassen oder mehrere galvanische Zellen können einen Elektrodenstapel bilden.

Im Sinne der Erfindung ist unter einem Elektrodenstapel auch eine Einrichtung zu verstehen, welche als Baugruppe einer galvanischen Zelle auch der Speicherung chemischer Energie und zur Abgabe elektrischer Energie dient. Vor der Abgabe elektrischer Energie wird gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie gewandelt. Während des Ladens wird die dem Elektrodenstapel bzw. der galvanischen Zelle zugeführte elektrische Energie in chemische Energie gewandelt und abgespeichert. Dazu weist der Elektrodenstapel mehrere

25 Schichten auf, wenigstens eine Anodenschicht, eine Kathodenschicht und eine Separatorschicht. Die Schichten sind übereinander gelegt bzw. gestapelt, wobei die Separatorschicht wenigstens teilweise zwischen einer Anodenschicht und einer Kathodenschicht angeordnet ist. Vorzugsweise wiederholt sich diese Abfolge der Schichten innerhalb des Elektrodenstapels mehrfach. Bevorzugt sind einige Elektroden miteinander insbesondere elektrisch verbunden, insbesondere parallel geschaltet. Vorzugsweise sind die Schichten zu einem Elektrodenwickel aufgewickelt. Nachfolgend wird der Begriff „Elektrodenstapel“ auch für Elektrodenwickel verwendet.

Die erfindungsgemäße Anordnung, die Schnellladefähigkeit aufweist, umfasst mindestens eine Elektrode und einen Separator für eine galvanische Zelle, wobei der Separator eine Beschichtung umfasst, die insbesondere bei Temperaturen bis zu 180°C im Wesentlichen keine strukturellen Schäden erleidet, und die optional auf einer Elektrode aufgebracht ist.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Durchführung eines Schnellladevorgangs einer Sekundärbatterie, insbesondere einer erfindungsgemäßen Sekundärbatterie, die mindestens eine galvanische Zelle mit mindestens zwei Elektroden und mindestens einem Separator umfasst, der eine Beschichtung umfasst, die ein ionenleitendes Material mit mindestens einer anorganischen Komponente aufweist, wobei die Beschichtung so ausgebildet ist, dass sie bei Vorliegen des Ladestroms stabil ist, umfasst die Schritte: - zumindest zeitweiliges Bereitstellen eines relativen Ladestroms mit einem Ladestromwert, der insbesondere mindestens 1C beträgt; - vorzugsweise: Verwenden einer Grenztemperatur, die vorzugsweise in Abhängigkeit von der Materialwahl der Beschichtung eines Separators gewählt ist,

10 15 Messen einer Zelltemperatur der galvanischen Zelle; - vorzugsweise: Steuern des Ladevorgang in Abhängigkeit von der Zelltemperatur und der Grenztemperatur und insbesondere Reduzieren des absoluten Ladestrom oder Unterbrechen des Ladestroms, wenn die Zelltemperatur die Grenztemperatur erreicht. Weitere bevorzugte Schritte des Verfahrens kann der Fachmann ohne weiteres aus der vorliegenden Beschreibung der Sekundärbatterie und 20 ihrer Bestandteile ableiten.

Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Vorrichtungen oder des Verfahrens gemäß der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung des Ausführungsbeispiels.

25 Eine erfindungsgemäß Lithium-Ionen-Sekundärbatterie umfasst im Beispiel eine großformatische galvanische Stapelzelle mit > 40 Ah und nominal 3,6 V Spannung. Sie weist einen Elektrodenstapel auf. Die galvanische Zelle weist negative Elektroden auf Graphit-Basis, positive Elektroden auf NMC-Basis (NMC: lithiated nickel-manganese-cobalt oxide) und Elektrolyt mit Alkylkarbonaten, Additiven und Li-Leitsalz auf.

30

Zwischen jeweils einer negativen und einer positiven Elektrode ist ein Separator angeordnet, der mit einer Beschichtung z.B. aus dem Beschichtungsmaterial Separion® versehen ist. Als besondere Vorteile der Beschichtung wird im Betrieb der Sekundärbatterie

gefunden, dass die Zellen thermisch stabiler sind und eine gute Benetzbarkeit des Materials durch den Elektrolyt gegeben ist.

Der Separator weist einen Träger auf, der Edelstahlgewebe oder ein Polymervlies umfasst, 5 versehen mit einer beständigen Keramik als keramische Membrane als Separator in den Stärken 4- 45 µm.

Das Aktivmaterial der negativen Elektrode ist kammartig mit Nanopartikeln (Aluminium- und Zirkonoxid) beschichtet.

10

Das Aktivmaterial der positiven Elektrode weist NMC auf.

Die Galvanische Zelle weist Ableiter auf. Die Ableiter sind Teil einer Ableiteinrichtung. Im Sinne der Erfindung ist unter einer Ableiteinrichtung eine Einrichtung zu verstehen, welche 15 beim Entladen Elektronen aus einer galvanischen Zelle in Richtung eines elektrischen Verbrauchers herausführt. Vorzugsweise ist die wenigstens eine Ableiteinrichtung einer der Elektroden der galvanischen Zelle zugeordnet, mit dieser Elektrode insbesondere elektrisch leitend verbunden. Eine Ableiteinrichtung ermöglicht einen Stromfluss auch in entgegengesetzter Richtung. Vorzugsweise ist die wenigstens eine Ableiteinrichtung mit einer galvanischen Zelle auch wärmeleitend verbunden. Bei einem entsprechenden Temperaturgefälle 20 leistet eine Ableiteinrichtung im Sinne der Erfindung auch einen Transport von Wärmeenergie aus einer galvanischen Zelle heraus. Bevorzugt weist die Ableiteinrichtung ein Metall auf. Besonders bevorzugt weist die Ableiteinrichtung Kupfer oder Aluminium auf.

25 Die Galvanische Zelle weist nahe der Elektrodenableiter Temperatursensoren auf. Nahe der Ableiter kann die Temperatur der galvanischen besonders stark ansteigen, da dort ein hoher Ladestrom große Temperaturen hervorrufen kann. In diesen Bereichen ist die Temperaturüberwachung deshalb besonders nützlich, um insbesondere eine Thermal-Runaway-Reaktion zu vermeiden.

30

Die Sekundärbatterie umfasst ein Ladesteuerungssystem, das Teil eines BMS ist. Das BMS ist mit den Temperatursensoren verbunden und ermittelt die Temperaturen nahe der Ableiter der galvanischen Zelle, insbesondere beim Laden und/oder Entladen der Zelle. Das BMS ist

durch Programmierung mit einem Steuerungssoftwarecode dazu ausgebildet, den Lade-
strom so hoch zu halten, dass eine Grenzwerttemperatur von 150°C an jedem der Tempera-
tursensoren nicht überschritten wird. Ferner regelt das BMS den Ladestrom so, dass die
Grenzwerttemperatur in einem Toleranzbereich von z.B. 130 bis 150 °C liegt, so dass der
5 mögliche Ladestrom zum Erzielen einer möglichst kurzen Ladezeit auch ausgenutzt wird.
Zum Laden der bis auf 20% der vollen Kapazität entladenen Sekundärbatterie bis auf 60%
der vollen Kapazität wird zunächst ein Konstantstrom mit einem relativen Ladestrom von 1C
verwendet. Dafür benötigt das Ladesteuerungssystem eine Ladezeit von 2 Stunden. Auf die-
se Weise kann die Schnellladefähigkeit gezeigt werden.

10

Weitergehend bewirkt diese Elektroden-Separator-Anordnung, dass der Thermal Runaway,
der bei herkömmlichen Anordnungen in allen Temperaturregimen initiiert werden kann, letzt-
lich nur im Temperaturbereich >180° C auftreten kann und vorliegend nicht auftritt, so dass
der Betrieb der Sekundärbatterie sicher ist. Dieses Ergebnis war überraschend und de-
15 monstriert die Leistungsfähigkeit und das verbesserte Sicherheitsverhalten der Elektrode-
Separator-Anordnung bzw. der Sekundärbatterie und des Verfahrens gemäß der vorliegen-
den Erfindung.

20

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Sekundärbatterie, insbesondere Lithium-Ionen-Sekundärbatterie, die Schnellladefähigkeit aufweist, mit mindestens einer galvanischen Zelle und mit einem elektrischen Ladesteuerungssystem, wobei die galvanische Zelle mindestens zwei Elektroden und mindestens einen Separator aufweist, wobei das Ladesteuerungssystem zur Kontrolle des Ladevorgangs der Sekundärbatterie derart ausgebildet ist, dass es zumindest zeitweilig einen relativen Ladestroms mit einem Ladestromwert vorsieht, wobei der relative Ladestrom der auf die Kapazität der Sekundärbatterie bezogene Ladestrom mit der Einheit C (A/Ah) ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieser Ladestromwert mindestens 1C beträgt und der Separator eine Beschichtung aufweist, die ein ionenleitendes Material umfasst, das mindestens eine anorganische Komponente aufweist, wobei die Beschichtung so ausgebildet ist, dass sie bei Vorliegen dieses Ladestroms stabil ist.
2. Sekundärbatterie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein dem Ladesteuerungssystem zugeordneter Temperatursensor vorgesehen ist, der eine Temperatur der galvanischen Zelle erfasst.
3. Sekundärbatterie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Ladesteuerungssystem zur Kontrolle des Ladevorgangs unter Berücksichtigung einer Zelltemperatur der galvanischen Zelle und einer vorbestimmten Grenztemperatur ausgebildet ist.
4. Sekundärbatterie gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Ladesteuerungssystem den Ladevorgang in Abhängigkeit von der Zelltemperatur und der Grenztemperatur steuert und insbesondere den absoluten Ladestrom reduziert oder nahezu/vollständig unterbricht, wenn die Zelltemperatur die Grenztemperatur erreicht.

5. Sekundärbatterie gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese Grenztemperatur zwischen 60°C und 180°C, vorzugsweise zwischen 70°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C oder vorzugsweise zwischen 100°C und 120°C liegt.
6. Sekundärbatterie gemäß einem der vorherigen Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese Grenztemperatur in Abhängigkeit von der Materialwahl der Beschichtung des Separators gewählt ist.
7. Sekundärbatterie gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Ladesteuerungssystem zum Laden der Sekundärbatterie aus einem entladenen Zustand von 20% in einen geladenen Zustand von vorzugsweise 60% oder 85 % ihrer vollen Kapazität innerhalb einer Ladezeit ausgebildet ist, wobei diese Ladezeit jeweils vorzugsweise maximal 240 min, 180 min, 120 min, 90 min und mehr bevorzugt maximal 60 min, 45 min, 30 min, 15 min, 5 min oder 1 min beträgt.
8. Sekundärbatterie gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ladestromwert vorzugsweise mindestens 2C, 4C, 6C, 8C, 10C, 12C, 15C, 20C, 40C, 80C oder 100C beträgt.
9. Sekundärbatterie gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Batteriemanagementssystem vorgesehen ist, dem das Ladesteuerungssystem zugeordnet ist oder in dem das Ladesteuerungssystem enthalten ist.
10. Sekundärbatterie gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Elektrode der galvanischen Zelle eine Aktivschicht aufweist, die vorzugsweise eine Phosphatverbindung, insbesondere ein Lithium-Eisen-Phosphat, oder Metalloxide, insbesondere die Metalloxide der Metalle Nickel, Mangan und Cobalt, aufweist.

11. Sekundärbatterie gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Komponente des Separators eine mikroporöse Keramik-Schicht zum Imprägnieren mit einem Elektrolyt umfasst, deren Porengrößen insbesondere im Wesentlichen kleiner als 4 µm sind, die insbesondere Magnesiumoxid aufweist.
12. Sekundärbatterie gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Komponente des Separators einer anorganischen Komponente des Materials mit dem Handelsnamen SEPARION entspricht, oder dass insbesondere diese Beschichtung dem Beschichtungsmaterial SEPARION entspricht.
13. Ladesteuerungssystem für eine Sekundärbatterie gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, das zur Durchführung eines Schnellladevorgangs ausgebildet ist indem es zumindest zeitweilig einen relativen Ladestroms mit einem Ladestromwert vorsieht.
14. Galvanische Zelle für eine Sekundärbatterie gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, die Schnellladefähigkeit aufweist, mit mindestens zwei Elektroden und mindestens einem Separator, der insbesondere bei Temperaturen bis zu 180°C insbesondere im Wesentlichen keine strukturellen Schäden erleidet.
15. Anordnung, die Schnellladefähigkeit aufweist, aus mindestens einer Elektrode und einem Separator für eine galvanische Zelle gemäß Anspruch 14, wobei der Separator eine Beschichtung umfasst, die insbesondere bei Temperaturen bis zu 180°C insbesondere im Wesentlichen keine strukturellen Schäden erleidet, und die optional auf einer Elektrode aufgebracht ist.
16. Verfahren zur Durchführung eines Schnellladevorgangs einer Sekundärbatterie, insbesondere einer Sekundärbatterie gemäß der Ansprüche 1 bis 12, die mindestens eine galvanische Zelle mit mindestens zwei Elektroden und mindestens einem Separator umfasst, der eine

Beschichtung umfasst, die ein ionenleitendes Material mit mindestens einer anorganischen Komponente aufweist, wobei die Beschichtung so ausgebildet ist, dass sie bei Vorliegen des Ladestroms stabil ist, umfassend die Schritte:

- zumindest zeitweiliges Bereitstellen eines relativen Ladestroms mit einem Ladestromwert, der insbesondere mindestens 1C beträgt;
- vorzugsweise: Verwenden einer Grenztemperatur, die vorzugsweise in Abhängigkeit von der Materialwahl der Beschichtung eines Separators gewählt ist, Messen einer Zelltemperatur der galvanischen Zelle;
- vorzugsweise: Steuern des Ladevorgang in Abhängigkeit von der Zelltemperatur und der Grenztemperatur und insbesondere Reduzieren des absoluten Ladestrom oder Unterbrechen des Ladestroms, wenn die Zelltemperatur die Grenztemperatur erreicht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003810A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M2/16 H01M10/42 H01M10/44

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	DE 102 38 940 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]) 4 March 2004 (2004-03-04) paragraphs [0060], [0064] examples 1-11 claim 1	1,7-11, 14-16
Y	EP 1 215 745 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 19 June 2002 (2002-06-19) paragraphs [0062] - [0064]	2-6, 12
Y	WO 2005/104269 A1 (DEGUSSA [DE]; HOERPEL GERHARD [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRISTI) 3 November 2005 (2005-11-03) page 4, lines 17-26 page 21, lines 12-20	2-6
	----- ----- ----- ----- -----	12
	----- -----	-/-

 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 4 August 2010	Date of mailing of the international search report 29/09/2010
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 Knoflacher, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/003810

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/021697 A2 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 13 March 2003 (2003-03-13) page 6, line 11 – page 7, line 18 page 9, lines 7-11 -----	1-12, 14-16
A	WO 03/073534 A2 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 4 September 2003 (2003-09-04) page 4, lines 14-26 page 20, lines 6-14 -----	1-12, 14-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2010/003810

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see extra sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-12, 14-16

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-12, 14-16

A secondary battery which exhibits a quick-loading capacity, comprising a galvanic cell and an electric charge-control system, wherein the galvanic cell has at least two electrodes and at least one separator, the charge-control system for controlling the charging procedure of the secondary battery being designed such that it at least temporarily provides a relative charge current with a charge current value, the relative charge current being the charge current with the unit C (A/Ah), said charge current corresponding to the capacity of the secondary battery. The charge current value is at least 1C and the separator has a coating comprising an ion-conducting material which has at least one inorganic component, said coating being formed such that it is stable in the presence of the charge current. Furthermore, a galvanic cell connected to the secondary battery, an arrangement, and a method for carrying out the quick-load procedure.

2. Claim 13

Charge-control system designed to carry out a quick-load procedure in which said system at least temporarily provides a relative charge current with a charge current value.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/003810

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10238940	A1	04-03-2004	AU 2003249954 A1 WO 2004021474 A1		19-03-2004 11-03-2004
EP 1215745	A1	19-06-2002	CN 1349672 A WO 0103226 A1 JP 4411691 B2 JP 2001015158 A KR 20070037749 A US 2008014496 A1		15-05-2002 11-01-2001 10-02-2010 19-01-2001 06-04-2007 17-01-2008
WO 2005104269	A1	03-11-2005	CN 1973388 A DE 102004018930 A1 EP 1738424 A1 JP 2007534123 T KR 20070012833 A US 2008138700 A1		30-05-2007 17-11-2005 03-01-2007 22-11-2007 29-01-2007 12-06-2008
WO 03021697	A2	13-03-2003	AT 286627 T AU 2002333473 A1 DE 10142622 A1 EP 1419544 A2 JP 4320251 B2 JP 2005502177 T TW 561643 B US 2005031942 A1		15-01-2005 18-03-2003 20-03-2003 19-05-2004 26-08-2009 20-01-2005 11-11-2003 10-02-2005
WO 03073534	A2	04-09-2003	AU 2003210159 A1 CA 2477062 A1 CN 1639887 A DE 10208277 A1 EP 1509960 A2 JP 2006504228 T TW 267215 B US 2005084761 A1		09-09-2003 04-09-2003 13-07-2005 04-09-2003 02-03-2005 02-02-2006 21-11-2006 21-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003810

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
INV. H01M2/16 H01M10/42 H01M10/44

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte 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	DE 102 38 940 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]) 4. März 2004 (2004-03-04) Absätze [0060], [0064] Beispiele 1-11 Anspruch 1	1,7-11, 14-16
Y	Absätze [0062] - [0064]	2-6,12
Y	EP 1 215 745 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 19. Juni 2002 (2002-06-19) Absätze [0062] - [0064]	2-6
Y	WO 2005/104269 A1 (DEGUSSA [DE]; HOERPEL GERHARD [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRISTI) 3. November 2005 (2005-11-03) Seite 4, Zeilen 17-26 Seite 21, Zeilen 12-20	12
		-/-

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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. August 2010	29/09/2010
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 Knoflacher, Andreas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003810

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/021697 A2 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 13. März 2003 (2003-03-13) Seite 6, Zeile 11 – Seite 7, Zeile 18 Seite 9, Zeilen 7-11 -----	1-12, 14-16
A	WO 03/073534 A2 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 4. September 2003 (2003-09-04) Seite 4, Zeilen 14-26 Seite 20, Zeilen 6-14 -----	1-12, 14-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003810

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht 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 internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-12, 14-16

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-12, 14-16

Eine Sekundärbatterie die Schnellladefähigkeit aufweist, mit einer galvanischen Zelle und mit einem elektrischen Ladesteuerungssystem, wobei die galvanische Zelle mindestens zwei Elektroden und mindestens einen Separator aufweist, wobei das Ladesteuerungssystem zur Kontrolle des Ladevorgangs der Sekundärbatterie derart ausgebildet ist, dass es zumindest zeitweilig einen relativen Ladestroms mit einem Ladestromwert vorsieht, wobei der relative Ladestrom der auf die Kapazität der Sekundärbatterie bezogene Ladestrom mit der Einheit C (A/Ah) ist, wobei dieser Ladestromwert mindestens 1C beträgt und der Separator eine Beschichtung aufweist, die ein ionenleitendes Material umfasst, das mindestens eine anorganische Komponente aufweist, wobei die Beschichtung so ausgebildet ist, dass sie bei Vorliegen dieses Ladestroms stabil ist; sowie damit verbunden eine galvanische Zelle, eine Anordnung und ein Verfahren zur Durchführung eines Schnellladevorgangs.

2. Anspruch: 13

Ladesteuerungssystem das zur Durchführung eines Schnell-ladevorgangs ausgebildet ist indem es zumindest zeitweilig einen relativen Ladestrom mit einem Ladestromwert vorsieht.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/003810

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10238940	A1	04-03-2004	AU WO	2003249954 A1 2004021474 A1		19-03-2004 11-03-2004
EP 1215745	A1	19-06-2002	CN WO JP JP KR US	1349672 A 0103226 A1 4411691 B2 2001015158 A 20070037749 A 2008014496 A1		15-05-2002 11-01-2001 10-02-2010 19-01-2001 06-04-2007 17-01-2008
WO 2005104269	A1	03-11-2005	CN DE EP JP KR US	1973388 A 102004018930 A1 1738424 A1 2007534123 T 20070012833 A 2008138700 A1		30-05-2007 17-11-2005 03-01-2007 22-11-2007 29-01-2007 12-06-2008
WO 03021697	A2	13-03-2003	AT AU DE EP JP JP TW US	286627 T 2002333473 A1 10142622 A1 1419544 A2 4320251 B2 2005502177 T 561643 B 2005031942 A1		15-01-2005 18-03-2003 20-03-2003 19-05-2004 26-08-2009 20-01-2005 11-11-2003 10-02-2005
WO 03073534	A2	04-09-2003	AU CA CN DE EP JP TW US	2003210159 A1 2477062 A1 1639887 A 10208277 A1 1509960 A2 2006504228 T 267215 B 2005084761 A1		09-09-2003 04-09-2003 13-07-2005 04-09-2003 02-03-2005 02-02-2006 21-11-2006 21-04-2005