(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
22. Mai 2020 (22.05.2020)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/099013 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
G01N 33/20 (2019.01) *H01M 4/02* (2006.01)
G01N 33/208 (2019.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/076232

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. September 2019 (27.09.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 128 450.0
13. November 2018 (13.11.2018) DE

(71) Anmelder: **BAYERISCHE MOTOREN WERKE AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Petuelring 130, 80809 München (DE).

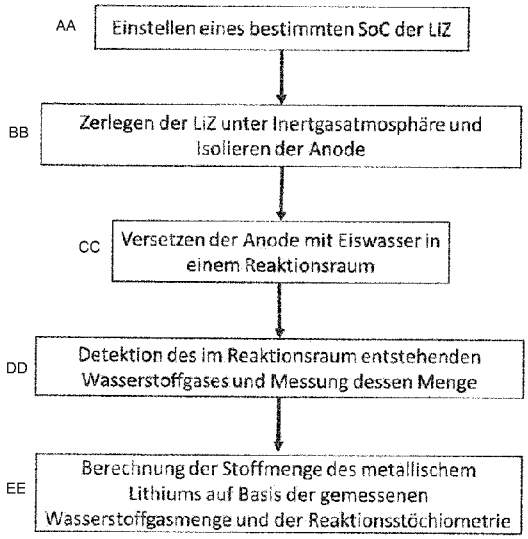
(72) Erfinder: **BAUER, Christoph**; Winthirstraße 13a, 80639 München (DE). **WOEHRLE, Thomas**; Hohenlohestr. 33, 80637 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

WO 2020/099013 A1

(54) **Title:** METHOD FOR QUANTITATIVELY DETERMINING METALLIC LITHIUM DEPOSITED ON AN ANODE OF A LITHIUM ION CELL

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG VON AUF EINER ANODE EINER LITHIUM-IONEN-ZELLE ABGESCHIEDENEM METALLISCHEN LITHIUM



AA Setting a certain state of charge of the lithium ion cell
BB Disassembling the lithium ion cell in inert gas atmosphere and isolating the anode
CC Bringing the anode and ice water together in a reaction chamber
DD Detecting the hydrogen gas produced in the reaction chamber and measuring the amount of said hydrogen gas
EE Calculating the amount of substance of the metallic lithium on the basis of the measured hydrogen gas amount and the reaction stoichiometry

Fig. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for quantitatively determining metallic lithium deposited on an anode of a lithium ion cell, comprising the steps: bringing the anode and water together in a reaction chamber in order to bring about an exothermic reaction of the metallic lithium with the water; detecting hydrogen gas produced in the reaction chamber by the exothermic reaction and measuring the amount of hydrogen gas produced in the reaction chamber; calculating the amount of substance of hydrogen from the measured amount of the produced hydrogen gas in order to determine the amount of substance of the metallic lithium converted by the exothermic reaction on the basis of the stoichiometry of the exothermic reaction.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle abgeschiedenem metallischem Lithium mit den Schritten, Versetzen der Anode mit Wasser in einem Reaktionsraum, um eine exotherme Reaktion des metallischem Lithiums mit dem Wasser zu bewirken; Detektion von im Reaktionsraum aus der exothermen Reaktion entstehendem Wasserstoffgas und Messung der im Reaktionsraum entstandenen Menge von Wasserstoffgas; Berechnung der Stoffmenge von Wasserstoff aus der gemessenen Menge des entstandenen Wasserstoffgases, um die Stoffmenge des mit der exothermen Reaktion umgesetzten metallischen Lithiums anhand der Stöchiometrie der exothermen Reaktion zu ermitteln.

Verfahren zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle abgeschiedenem metallischen Lithium

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle abgeschiedenem metallischen Lithium.

In Lithium-Ionen-Zellen (LiZ) werden zur Speicherung von elektrischer Energie Lithium (Li)-Ionen zwischen Anode und Kathode in Lade- und Entladeprozessen bewegt. Dabei werden an der Anode, die meist aus Kohlenstoff oder aus Graphit besteht, Li-Ionen ein- und wieder ausgelagert, was auch als Interkalation und Deinterkalation bezeichnet wird. In bestimmten Betriebszuständen (beispielsweise bei zu hohem Ladestrom oder zu niedrigen Temperaturen) kann es vorkommen, dass die Li-Ionen nicht in der Anode eingelagert werden, sondern zu metallischem Lithium reduziert werden und sich in der Folge metallisches Lithium an der Anode abscheidet. Dieser Effekt wird auch als Dendritenbildung oder Plattierung (im englischen Plating) bezeichnet. Dendriten sind unerwünscht, denn sie stellen ein potentielles Risiko für Zuverlässigkeit, Funktionalität und Sicherheit einer LiZ dar, da aus den Dendriten zellinterne Kurzschlüsse entstehen können. Über solche Kurzschlüsse kann sich die LiZ allein bei bloßer Lagerung selbst entladen, wodurch sie unbrauchbar wird. Im Ladebetrieb sind solche inneren Kurzschlüsse nicht leicht beherrschbar. Es existiert bis heute keine Messmethode, mit der der Fortschritt oder der Grad des Platings bzw. der Dendritenbildung bei LiZ sicher ermittelt werden kann.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle abgeschiedenem metallischen Lithium anzugeben.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle abgeschiedenem metallischen Lithium gemäß Anspruch 1. Vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Schritte

- Versetzen der Anode mit Wasser in einem Reaktionsraum, um eine exotherme Reaktion des metallischem Lithiums mit dem Wasser zu bewirken,

- Detektion von im Reaktionsraum aus der exothermen Reaktion entstehendem Wasserstoffgas und Messung der im Reaktionsraum entstandenen Menge von Wasserstoffgas,
- Berechnung der Stoffmenge von Wasserstoff aus der gemessenen Menge des entstandenen Wasserstoffgases, um die Stoffmenge des mit der exothermen Reaktion umgesetzten metallischen Lithiums anhand der Stöchiometrie der exothermen Reaktion zu ermitteln.

Das metallische Lithium reagiert mit Wasser exotherm gemäß

$Li_{,metallisch} + H_2O \rightarrow LiOH + ½\ H_2$ (Gleichung 1).

Das im Reaktionsraum entstehende Wasserstoffgas wird der Menge nach gemessen. Aus der gemessenen Menge des Wasserstoffgases wird die Stoffmenge von Wasserstoff H_2 berechnet, wodurch sich die Stoffmenge des abreagierten metallischen Lithiums $Li_{,metallisch}$ anhand der Stöchiometrie von Gleichung 1 als das Doppelte der ermittelten Stoffmenge des H_2 ergibt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Wasser beim Versetzen mit der Anode eine Temperatur von 0 °C auf. Besonders bevorzugt kommt Eiswasser zum Einsatz.

Eiswasser hat den Vorteil, dass die Nebenreaktion

$Li_{,interkaliert} + H_2O \rightarrow LiOH + ½\ H_2$ (Gleichung 2)

, die ebenfalls abläuft, wenn es sich um eine Graphitanode handelt, gehemmt bzw. zeitlich stark verzögert wird. Die zeitliche Verzögerung ergibt sich dadurch, dass zunächst das metallische Lithium reagiert, ehe das den Graphit beladende Lithium, LiC_6, reagiert. Die Reaktion gemäß Gleichung 2 läuft zwar ohnehin mit einer um Größenordnungen niedrigeren Reaktionsrate wie die Gleichung 1 ab. Das Eiswasser hemmt den Ablauf der Reaktion gemäß Gleichung 2 jedoch zusätzlich. Eiswasser hat auch nach der Reaktion weiterhin eine definierte Reaktion von 0 °C. Durch die kontrollierte verhältnismäßige Reaktion mit der Anode können gerade auch Zellen bei 100 % SOC (wobei die Anode maximal mit Lithium beladen ist) ohne Gefahr untersucht werden.

Außerdem kann nach einer weiteren Variante die Messung der Menge des entstehenden Wasserstoffgases erst begonnen werden, werden wenn ein Mindestgrenzwert von entstehendem Wasserstoffgas pro Zeit erreicht ist, um sicherzustellen, dass die Wasserstoffentstehung nach Gleichung 1 vorliegt (und nicht etwa nur nach Gleichung 2, was dann erfolgt, wenn gar kein plattiertes Lithium vorliegt).

Weiterhin ist es geschickt, wenn bei der Detektion des im Reaktionsraum aus der exothermen Reaktion entstehenden Wasserstoffgases eine Rate von entstehendem Wasserstoffgas ermittelt wird und die Messung der im Reaktionsraum entstandenen Menge von Wasserstoffgas abgeschlossen wird, sobald der Wert der Rate des entstehenden Wasserstoffgases mindestens eine Größenordnung kleiner ist wie der ermittelte maximale Wert der Rate.

Dieses Vorgehen hat den Effekt, dass dann Anteile der gemessenen Wasserstoffgasmenge, die aufgrund der Reaktion nach Gleichung 2 entstehen, näherungsweise vernachlässigbar sind. Denn während Ablaufs der Reaktion nach Gleichung 1 bis zum Erreichen des Wert der Rate, der um mindestens eine Größenordnung kleiner ist wie der ermittelte maximale Wert der Rate (auch Abschaltgrenzwert genannt), leistet die mit einer um etliche Größenordnungen kleineren Reaktionsrate ablaufenden Reaktion nach Gleichung 2 keinen signifikanten Beitrag zur Wasserstoffentstehung. Auswirkungen der Nebenreaktion nach Gleichung 2 bleiben bei diesem Vorgehen also nahezu ausgespart. Der Fehler durch Abschluss der Messung bei Erreichen des Abschaltgrenzwertes ist ebenso nicht signifikant.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Schritte

- Einstellung eines definierten SOC der Lithium-Ionen-Zelle,
- Zerlegen der Lithium-Ionen-Zelle unter Inertgasatmosphäre wie beispielsweise Argon und Isolieren der Anode

vorgeschaltet. Unter einem definierten SOC wird eine Ladezustand zwischen 0% und 100% verstanden, der unter Einhaltung der bestimmungsgemäßen Spannungsbereiche der LiZ erreicht wird, d.h. z.B. nicht durch Überladung oder Tiefentladung. Damit ist die Anode ideal präpariert, um mit dem Wasser, vorzugsweise Eiswasser, versetzt werden zu können. Die Ladezustandseinstellung im bestimmungsgemäßen Spannungsbereich der LiZ ist deshalb wichtig, da etwa eine tiefentladende LiZ mit einer Spannung unterhalb der Entladeschlussspannung in einem undefinierten Zustand befindlich ist, der die quantitative Li-Bestimmung nachteilig beeinflussen kann. Dies ist beispielsweise die Auflösung der

Ableiterfolie aus Kupfer oder die Umpolung der Elektroden. Die Ladezustandseinstellung von 100% mit zu hoher Überspannung kann die quantitative Li-Bestimmung ebenfalls nachteilig beeinflussen, so dass ein Einstellung eines SOC von > 0% und < 100% empfohlen ist.

Die Erfindung beruht auf den nachfolgend dargelegten Überlegungen:

In Lithium-Ionen-Zellen (LiZ) werden zur Speicherung von elektrischer Energie Lithium (Li)-Ionen zwischen Anode und Kathode in Lade- und Entladeprozessen bewegt. Dabei werden an der Anode, die meist aus Kohlenstoff oder aus Graphit besteht, Li-Ionen ein- und wieder ausgelagert, was auch als Interkalation und Deinterkalation bezeichnet wird.

In bestimmten Betriebszuständen kann es vorkommen, dass die Li-Ionen nicht in der Anode eingelagert werden, sondern zu metallischem Li reduziert werden und sich in der Folge metallisches Lithium an der Anode abscheidet. Dieser Effekt wird auch als Dendritenbildung oder Plating bezeichnet. Dendriten sind unerwünscht, denn sie stellen ein potentielles Risiko für Zuverlässigkeit, Funktionalität und Sicherheit einer LiZ dar, da aus den Dendriten zellinterne Kurzschlüsse entstehen können. Über solche Kurzschlüsse kann sich die LiZ selbst entladen; damit ist sie unbrauchbar. Die Grundlagen der Lithium-Ionen Technologie sind etwa dem Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Kapitel 9, Herausgeber Reiner Korthauer, Springer 2013, ISBN 3642306527 entnehmbar.

Es existiert keine Messmethode, mit der der Fortschritt oder der Grad des Platings bzw. der Dendritenbildung bei LiZ ermittelt werden kann. Eine analytische Methode zum Messen des Platings wird mit dieser Erfindung vorgestellt. Mit dieser kann bei der Untersuchung benutzter Zellen oder in der Zellentwicklung das Plating quantifiziert werden. Damit sind Rückschlüsse auf die Alterung aus dem Betrieb der LiZ und eine verbesserte Absicherung einer LiZ während der Entwicklung und der Validierung möglich.

Bei der Analysemethode wird also ausgenutzt, dass das metallische Lithium, das in den Dendriten gebunden ist, nicht mehr an der Zyklisierung in der Zelle teilnimmt. Dadurch verringert sich die zyklisierbare Kapazität. In einer bevorzugten Ausführung wird wie folgt vorgegangen: Es wird von einer LiZ mit einer Graphit-Anode ausgegangen. Die LiZ wird im ersten Schritt auf einen definierten Ladezustand, z.B. von 0 % (State-of-Charge, SOC = 0 %) entladen. Das Entladeschlusskriterium ist die Entladeschlussspannung, die auch für den

regulären Zyklenbetrieb der LiZ zu beachten ist. Bei Erreichen dieser Spannung ist das anodische Graphit noch geringfügig, etwa zu einem Grad von etwa 2 - 10 % lithiiert, d.h. nur noch 5 % der Gitterplätze, an denen Li interkalieren kann, sind belegt. Das weitere Li ist in der Kathode gebunden oder liegt als metallisches Lithium in Form der Dendriten vor.

In einem weiteren Schritt wird die Zelle unter Inertgasatmosphäre zerlegt, auch als Deassemblierung bezeichnet. Hierfür bietet sich die Zerlegung in einer Glovebox, die mit Argon geflutet ist, an. Dadurch werden unerwünschte Nebenreaktionen der Zellbestandteile mit etwaiger Bestandteilt von Luft wie Sauerstoff, Kohlendioxid, Wasser, etc. vermieden. Das metallisch auf der Anode abgeschiedene Lithium bleibt durch die Inertgasatmosphäre erhalten.

In einem nächsten Schritt wird die Anode in einem Reaktionsraum, der mit optional mit einem unreaktiven Gas wie Helium oder Argon geflutet oder durchflutet ist, mit Eiswasser versetzt. Eiswasser bedeutet, dass die Wassertemperatur etwa 0 °C beträgt. Das metallische Lithium reagiert mit Wasser exotherm gemäß:

$$Li_{,metallisch} + H_2O \rightarrow LiOH + ½\ H_2 \quad \text{(Gleichung 1)}$$

In dem Reaktionsraum entsteht gasförmiger Wasserstoff. Die Wasserstoffentstehung wird detektiert und es wird die Menge von entstandenem Wasserstoffgas gemessen. Zur Detektion und Messung wird bevorzugt ein Online-Massenspektrometer mit einer $t_{90\%}$-Ansprechzeit von weniger als 60 s eingesetzt. Das Lithium, das noch in dem Graphit gebunden – also interkaliert ist, reagiert zwar ebenfalls mit dem Eiswasser gemäß der gleichen Reaktion

$$Li_{,interkaliert} + H_2O \rightarrow LiOH + ½\ H_2 \quad \text{(Gleichung 2)}$$

Jedoch ist die Reaktionsrate um Größenordnungen geringer und zeitlich verzögert als bei der Reaktion des metallisch abgeschiedenen Lithiums $Li_{,metallisch}$. In einem nächsten Schritt wird die Mengenermittlung des entstandenen Wasserstoffs beendet, wenn die Rate der Wasserstoffentstehung um etwa eine Größenordnung unterhalb der maximal gemessenen Rate liegt. Damit ist gewährleistet, dass der bis zu diesem Zeitpunkt entstandene Wasserstoff auch in sehr guter Näherung nur auf die Reaktion

$$Li_{,metallisch} + H_2O \rightarrow LiOH + ½\ H_2 \quad \text{(Gleichung 1)}$$

zurückzuführen ist.
Anhand der ermittelten Menge des Wasserstoffgases (bevorzugt ermittelt anhand der Masse oder alternativ des Volumens bei bekanntem Druck und bekannter Temperatur) kann auch die Stoffmenge des Wasserstoffs H_2 zurückgerechnet werden. Die Stoffmenge an abreagiertem metallischem Lithium beträgt das Doppelte der ermittelten Stoffmenge des Wasserstoffs H_2.
Aus 2 mol metallischem Lithium entsteht 1 mol Wasserstoff H_2. Bei gegebener Temperatur und Volumen kann also die Stoffmenge des entstandenen Wasserstoffes gemäß der untenstehenden Gleichungen (3) und (4) berechnet werden und damit auf die Stoffmenge an metallischem Lithium geschlossen werden.

Mit diesem Verfahren kann die auf der Anode metallisch abgeschiedene Menge von Lithium mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Im Verhältnis zum ursprünglich in die LiZ eingebrachten reaktiven Li kann das Ausmaß des Plating-Effekts quantitativ beurteilt und im Relation zu anderen Alterungsmechanismen der LiZ bewertet und analysiert werden.

Im Folgenden wird anhand der beigefügten Zeichnungen ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben. Daraus ergeben sich weitere Details, bevorzugte Ausführungsformen und Weiterbildungen der Erfindung. Im Einzelnen zeigt schematisch
Fig. 1 Verfahrensschritte zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle abgeschiedenem metallischen Lithium

Es zeigt Fig. 1 die Verfahrensschritte einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle abgeschiedenem metallischen Lithium. Die LiZ nach diesem Ausführungsbeispiel umfasst eine Anode aus Graphit auf einem Kupferableiter. Die Kathode besteht aus dem Aktivmaterial LiCoO2 (Lithium-Kobalt-Oxid) auf einem Aluminiumableiter. Die Anode besteht überwiegend aus einem synthetischen handelsüblichen Graphit. Die LiZ wird vor der Deassemblierung auf einen bestimmten Ladezustand gebracht, wobei hier ein SOC von 0 % gewählt wird. Dazu wird die LiZ bis zur Entladeschlussspannung von 2,75 Volt entladen. Die Entladeschlussspannung entspricht der Entladeschlussspannung, die auch für den regulären Zyklenbetrieb dieses Zelltyps gilt. Beim Erreichen der Entladeschlussspannung beträgt der Ladezustand der LiZ, der State-of-Charge, SOC = 0 %.

In diesem Zustand ist das anodische Graphit nur noch geringfügig, etwa zu einem Grad von 5 % lithiiert, d.h. nur noch 5 % der Gitterplätze, an denen Li interkalieren kann, sind belegt. Das weitere Lithium ist in der Kathode gebunden oder liegt als metallisches Lithium in Form der Dendriten vor, d.h. es liegt als plattiertes metallisches Lithium vor. Die Menge des geplateten Li wird bestimmt, indem im nächsten Schritt die LiZ unter Argon-Atmosphäre in einer Glovebox zerlegt wird. In der Glovebox wird die Anode freigelegt. Im nächsten Schritt wird die herauspräparierte Anode in einem Reaktionsraum verbracht der von Argon mit einer bestimmten Durchflutungsrate, die als Volumen pro Zeit angegeben ist, durchflutet ist. Die Durchflutungsrate ist an die Größe des Reaktionsraums angepasst und führt zu einem vollständigen Gasaustausch in der Regel innerhalb weniger Sekunden.
Im nächsten Schritt wird der Anode Eiswasser zugesetzt. Dabei handelt es sich um ein Gemisch aus Wasser und zerstoßenem, gefrorenem Wasser. Die Menge des Eiswassers ist überschüssig, womit gemeint ist, die mehr H_2O zugegeben wird, als für die Zersetzungsreaktion des metallischen Lithium, $Li_{,metallisch,}$ erforderlich ist. Die Zersetzungsreaktion ist die Reaktion:

$$Li_{,metallisch} + H_2O \rightarrow LiOH + ½\ H_2 \quad \text{(Gleichung 1)}$$

Diese ist exotherm und setzt bei der Zugabe des Eiswassers selbständig, d.h. ohne das Erfordernis einer äußeren Aktivierung, ein. Weiterhin setzt die Nebenreaktion

$$Li_{,interkaliert} + H_2O \rightarrow LiOH + ½\ H_2 \quad \text{(Gleichung 2)}$$

ein, die den bei der Entladung verbliebenen 5%-Anteil der Graphitlithiierung abreagieren lässt. Allerdings läuft die Gleichung 2 mit einer Reaktionsrate ab, die um mehrere Größenordnungen niedriger ist als die Reaktionsrate nach Gleichung 1. Dieser Effekt wird durch das Eiswasser begünstigt.
Dies bedeutet, dass nach der Zugabe des Eiswassers dem Stickstoff im zeitlichen Verlauf sprunghaft Wasserstoff, H_2, beigemengt wird. Nachdem das metallische Lithium abreagiert ist, verschwindet die Wasserstoffbeimengung ebenso sprunghaft. Das Argon-Wasserstoff-Gemisch das infolge der Reaktionen nach Gleichungen 1 und 2 entsteht wird durch ein Online-Massenspektrometer geleitet, der den Wasserstoff detektiert bzw. den Verlauf der Wasserstoffkonzentration im Argon über die Zeit aufzeichnet und die durchgeleitete Ar-H_2-Gasmenge dem Volumen nach bei einer bestimmten Temperatur T und einem bestimmten Druck p über die Zeit misst. Die Aufzeichnung beginnt, sobald ein Mindestwert der

Wasserstoffkonzentration erreicht ist und läuft so lange, bis die Konzentration auf 1/100 des maximalen Wertes, den Abschaltgrenzwert, abgefallen ist. Anhand der gemessenen N_2-H_2-Gasmengenverlaufs und des ermittelten Konzentrationsverlaufs des H_2 in % kann das Volumen V des beigemengten H_2 durch Integration des N_2-H_2-Gasmengenverlaufs über die Zeit und des Konzentrationsverlaufs über die Zeit bestimmt werden. Mit dem bekannten Druck p und der bekannten Temperatur T in Kelvin kann mit der spezifischen Gaskonstante von H_2, R = 4124,2 J/kg*K, nach der thermischen Zustandsgleichung für Gase

$$p*V = m*R*T \quad \text{(Gleichung 3)}$$

die Masse m des entstandenen H_2 bestimmt werden. Mit der molaren Masse von H_2, M = 2,016 g/mol kann die Stoffmenge des H_2, n, in mol nach

$$n = m/M \quad \text{(Gleichung 4)}$$

ermittelt werden. Die Stoffmenge des metallischen Li ergibt sich aus Gleichung 1 als 2*n. Damit ist die Stoffmenge des metallischen Lithiums bestimmbar, wobei der Messfehler durch H_2-Beimengung auch Gleichung 2 nahezu vernachlässigbar ist. Dies gilt ebenso für den Fehler, der dadurch entsteht, dass die Messung nach Erreichen des Abschaltgrenzwertes beendet wird. Der relative Messfehler ist umso geringer, je mehr plattiertes Lithium vorliegt. Der Mindestwert der Wasserstoffkonzentration liegt über der Wasserstoffkonzentrationswerten, die durch Ablauf der Reaktion nach Gleichung 2 alleine entstehen kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle abgeschiedenem metallischen Lithium,
mit den Schritten,
- Versetzen der Anode mit Wasser in einem Reaktionsraum, um eine exotherme Reaktion des metallischem Lithiums mit dem Wasser zu bewirken,
- Detektion von im Reaktionsraum aus der exothermen Reaktion entstehendem Wasserstoffgas und Messung der im Reaktionsraum entstandenen Menge von Wasserstoffgas,
- Berechnung der Stoffmenge von Wasserstoff aus der gemessenen Menge des entstandenen Wasserstoffgases, um die Stoffmenge des mit der exothermen Reaktion umgesetzten metallischen Lithiums anhand der Stöchiometrie der exothermen Reaktion zu ermitteln.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
wobei das Wasser beim Versetzen mit der Anode eine Temperatur von 0 °C aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
wobei
- bei der Detektion des im Reaktionsraum aus der exothermen Reaktion entstehenden Wasserstoffgases eine Rate von entstehendem Wasserstoffgas ermittelt wird,
- die Messung der im Reaktionsraum entstandenen Menge von Wasserstoffgas abgeschlossen wird, sobald der Wert der Rate des entstehenden Wasserstoffgases mindestens eine Größenordnung kleiner ist wie der ermittelte maximale Wert der Rate.

4. Verfahren zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle abgeschiedenem metallischen Lithium,
mit den Schritten,
- Einstellung eines definierten Ladezustandes der Lithium-Ionen-Zelle,

- Zerlegen der Lithium-Ionen-Zelle unter Inertgasatmosphäre und Isolieren der Anode,
- Durchführung der Schritte des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

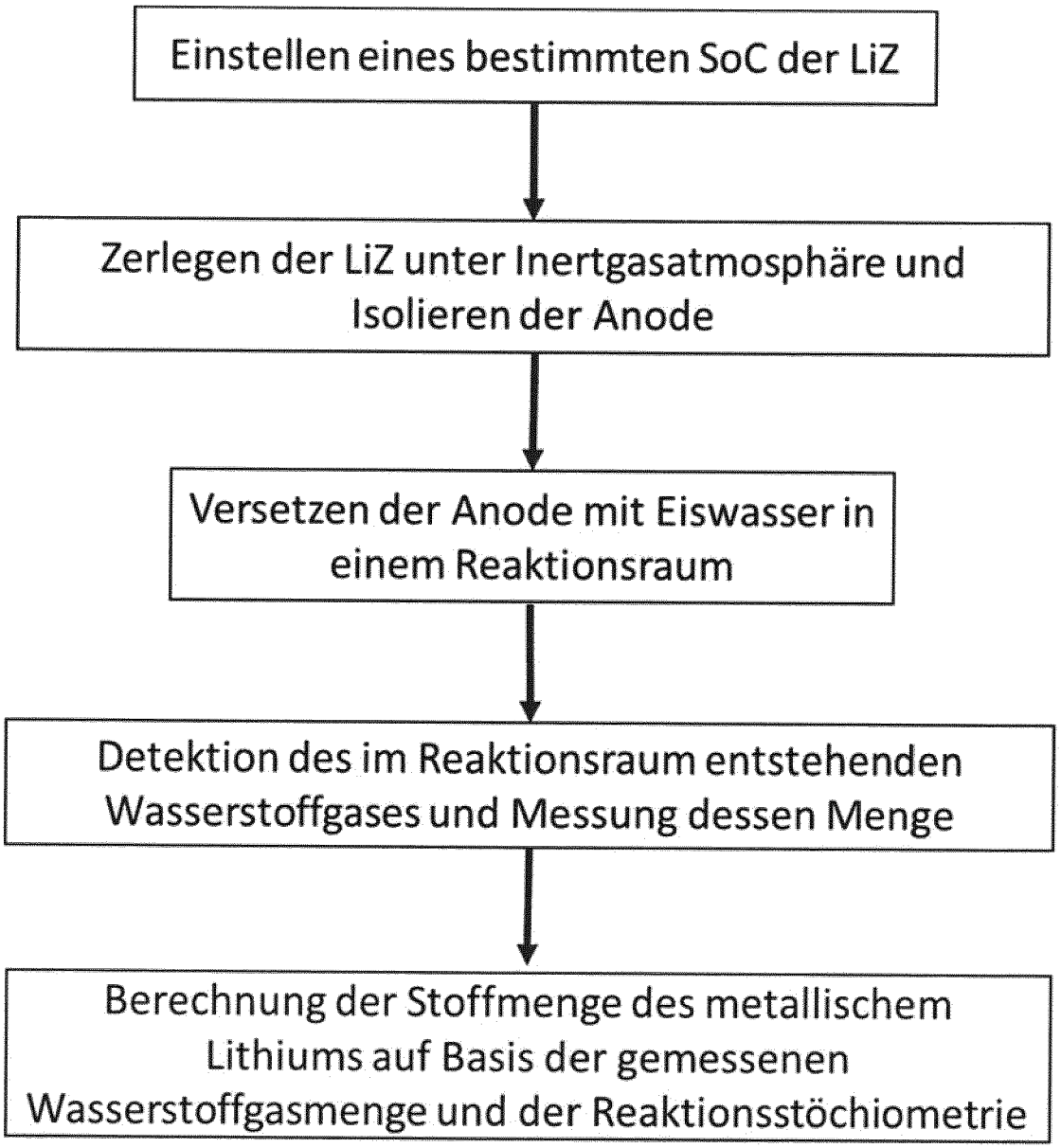

Einstellen eines bestimmten SoC der LiZ
Zerlegen der LiZ unter Inertgasatmosphäre und Isolieren der Anode
Versetzen der Anode mit Eiswasser in einem Reaktionsraum
Detektion des im Reaktionsraum entstehenden Wasserstoffgases und Messung dessen Menge
Berechnung der Stoffmenge des metallischem Lithiums auf Basis der gemessenen Wasserstoffgasmenge und der Reaktionsstöchiometrie

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/076232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/587(2010.01)i; ***G01N 33/20***(2019.01)i; ***G01N 33/208***(2019.01)i; ***H01M 10/0525***(2010.01)i; *H01M 4/02*(2006.01)n

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; G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Li Elibama. "EUROPEAN LI-ION BATTERY ADVANCED MANUFACTURING FOR ELECTRIC VEHICLES" *EUROPEAN LI-ION BATTERY ADVANCED MANUFACTURING FOR ELECTRIC VEHICLES (ELIBAMA) report,* 28 October 2014 (2014-10-28), Retrieved from the Internet: https://elibama.files.wordpress.com/2014/10/v-d-ba tteries-recycling1.pdf [retrieved on 2019-05-13] XP055587996 page 4, paragraph 6	1-4
A	WU LI ET AL. "Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes" *SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,* Vol. 264, No. 5162, 20 May 1994 (1994-05-20), pages 1115-1118 DOI: 10.1126/SCIENCE.264.5162.1115 ISSN: 0036-8075, XP002699783 the whole document	1-4
A	DE 102014218277 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 17 March 2016 (2016-03-17) paragraphs [0001], [0004]; claim 1	1-4

☐ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
27 November 2019	**05 December 2019**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Knoflacher, Andreas** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2019/076232

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
DE 102014218277 A1	17 March 2016	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/076232

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M4/587 G01N33/20 G01N33/208 H01M10/0525
ADD. H01M4/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01M G01N

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	Li Elibama: "EUROPEAN LI-ION BATTERY ADVANCED MANUFACTURING FOR ELECTRIC VEHICLES", EUROPEAN LI-ION BATTERY ADVANCED MANUFACTURING FOR ELECTRIC VEHICLES (ELIBAMA) report, 28. Oktober 2014 (2014-10-28), XP055587996, Gefunden im Internet: URL:https://elibama.files.wordpress.com/2014/10/v-d-batteries-recycling1.pdf [gefunden am 2019-05-13] Seite 4, Absatz 6 ----- -/--	1-4

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. November 2019	05/12/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Knoflacher, Andreas

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WU LI ET AL: "Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes", SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE, Bd. 264, Nr. 5162, 20. Mai 1994 (1994-05-20), Seiten 1115-1118, XP002699783, ISSN: 0036-8075, DOI: 10.1126/SCIENCE.264.5162.1115 das ganze Dokument -----	1-4
A	DE 10 2014 218277 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 17. März 2016 (2016-03-17) Absätze [0001], [0004]; Anspruch 1 -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/076232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102014218277 A1	17-03-2016	KEINE	