

(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)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/099014 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 10/42 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/48 (2006.01) G01N 25/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/076238

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 128 451.9
13. November 2018 (13.11.2018) DE

(71) Anmelder: BAYERISCHE MOTOREN WERKE AK-
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Petuelring 130, 80809
München (DE).

(72) Erfinder: BAUER, Christoph; Winthirstraße 13a, 80639
München (DE). WOHRLE, 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,
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).

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

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

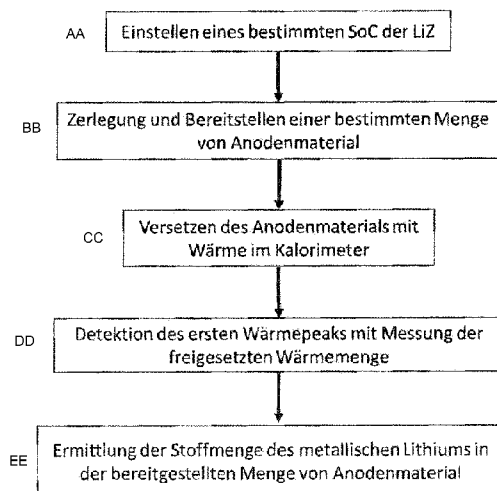


Fig. 1

- AA Setting a certain state of charge of the lithium ion cell
BB Disassembling, and providing a certain amount of anode material
CC Combining the anode material with heat in the calorimeter
DD Detecting the first heat peak by measuring the amount of heat released
EE Determining the amount of substance of the metallic lithium in the provided amount of anode material

(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: determining or setting the state of charge of the lithium ion cell; combining the lithium ion cell with heat in a calorimetric reaction chamber in order to bring about an exothermic reaction of the metallic lithium with a liquid electrolyte comprised by the lithium ion cell; measuring the amount of heat produced in the calorimetric reaction chamber by the exothermic reaction; and calculating the amount of substance of metallic lithium on the basis of the measured amount of heat 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.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle (LiZ) abgeschiedenem metallischen Lithium, mit den Schritten: Bestimmen oder Einstellen des Ladezustands der LiZ; Versetzen der LiZ mit Wärme in einem kalorimetrischen Reaktionsraum, um eine exotherme Reaktion des metallischen Lithiums mit einem von der LiZ umfassten Flüssigelektrolyten zu bewirken; Messen von im kalorimetrischen Reaktionsraum aus der exothermen Reaktion entstehendem Wärmemenge; und Berechnung der Stoffmenge von metallischem Lithium anhand der gemessenen Wärmemenge, um die Stoffmenge des mit der exothermen Reaktion umgesetzten metallischen Lithiums anhand der Stöchiometrie der exothermen Reaktion zu ermitteln.

Veröffentlicht:

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

Kalorimetrisches 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
5 Lithium-Ionen-Zelle (LiZ) 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
10 ausgelagert, was auch als Interkalation und Deinterkalation bezeichnet wird. In bestimmten
Betriebszuständen (beispielsweise bei zu hohem Ladestrom) 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
15 unerwünscht, denn sie stellen ein potentiell 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
20 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 (LiZ) abgeschiedenem metallischen Lithium bereitzustellen.

25 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1. Vorteilhafte
Ausführungsformen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen
Ansprüchen.

Erfindungsgemäß beruht das Verfahren auf einem kalorimetrischen Ansatz, wobei nach den
30 Schritten verfahren wird:

- Bestimmen oder Einstellen des Ladezustands der LiZ,
- Versetzen der LiZ oder von Teilen der LiZ mit Wärme in einem kalorimetrischen
Reaktionsraum, um eine exotherme Reaktion des metallischem Lithiums mit einem von
der LiZ umfassten Flüssigelektrolyten zu bewirken,

- 35 - Messen von im kalorimetrischen Reaktionsraum aus der exothermen Reaktion
 entstehender Wärmemenge,
 - Berechnung der Stoffmenge von metallischem Lithium anhand der gemessenen
 Wärmemenge, um die Stoffmenge des mit der exothermen Reaktion umgesetzten
 metallischen Lithiums anhand der Reaktionsenthalpie der exothermen Reaktion zu
40 ermitteln.

Die Einstellung des Ladezustands hat innerhalb des bestimmungsgemäßen Spannungsbereichs der LiZ zu erfolgen. Als Kalorimeter kann ein gängiges Kalorimeter eingesetzt werden wie etwa ein handelsübliches Accelerator-Rate-Kalorimeter. Bevorzugt wird
45 die Zelle zerlegt, um als Teil einer LiZ eine definierte Ausstanzung von Anodenmaterial mit bestimmter Masse oder eine definierte Ausstanzung einer gesamten elektrochemischen Einheit mit Anoden- und Kathodenmaterial mit bestimmter Masse in den Kalorimeter gebracht. Als Teil der LiZ ist zumindest ein Teil des anodischen Materials der LiZ gemeint. Das Aufheizen des Kalorimeters (bevorzugt mit einer Rate von 1-2 Kelvin pro Minute bis zu einer Temperatur von
50 etwa 150 °C) hat zur Folge, dass zunächst die exotherme Reaktion des metallischen Lithiums mit Flüssigelektrolyt (bspw. als gängiger Flüssigelektrolyt: Mischung aus 7 Teilen Diethylcarbonat und 3 Teilen Ethylencarbonat (v/v) mit 1 mol/l Leitsalz LiPF₆) aktiviert wird, die Reaktion von in der Anode oder in der Kathode lithiierten bzw. gebundenem Graphit jedoch stark verzögert aktiviert wird. Die Reaktion von metallischem Lithium läuft bei einer Temperatur
55 von etwa 60-100 °C ab. Die Reaktion von Lithium aus dem lithiierten Graphit wird erst ab etwa 110 °C aktiviert. Die deutlich geringere Reaktivität der Reaktion des lithiierten Graphits führt dazu, dass deren Einsetzen mit signifikanter Rate erst dann zu erwarten ist, wenn das metallische Lithium bereits abgereagert ist. Somit können beide Reaktionen mit ausreichender Genauigkeit separiert werden, da die Reaktion von metallischem Lithium das Reaktionsende im
60 Wesentlichen bereits erreicht hat und als ein erster Peak im Kalorimeter detektiert werden kann, bevor weitere Reaktionen signifikant aktiviert werden. Aus diesem Grund ist es möglich, mit der Ausstanzung nur anodisches Material oder Material einer gesamten elektrochemischen Einheit mit Anoden- und Kathodenmaterial zu erfassen.

Die durch die exotherme Reaktion entstehende Reaktionswärme wird in dem Kalorimeter
65 detektiert und der Wärmemenge nach gemessen. Abzüglich der Menge an Aktivierungswärme korreliert die gemessene Wärmemenge mit der Stoffmenge des abgereagerten metallischen Lithiums, so dass die Stoffmenge des mit der exothermen Reaktion umgesetzten metallischen

Lithiums anhand der Stöchiometrie der exothermen Reaktion und der zugehörigen Reaktionsenthalpie der Reaktion ermittelt werden kann.

70

Nach einer bevorzugten Variante der Erfindung wird als Ladezustand der LiZ ein SoC von 0% durch Entladung der Zelle bis zur Entladeschlussspannung eingestellt. Dadurch ist die Zelle vollständig entladen und das zyklisierbare Li ist nahezu vollständig in der Kathode interkaliert; dementsprechend ist der Graphit oder Kohlenstoff der Anode nicht mit Lithium beladen.

75

Alternativ wird bevorzugt als Ladezustand der LiZ ein SoC von 100% durch Ladung der Zelle bis zur Ladeschlussspannung eingestellt. Dadurch ist die Zelle vollständig geladen und das zyklisierbare Li ist nahezu vollständig in der Anode interkaliert.

80 Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass als Ladezustand der LiZ ein SoC von 50% durch eingestellt wird. Dies hat den Vorteil, dass weder metallisches Li an der Anode beim vollständigen Entladen bis zu 0% geringfügig abgebaut und die Kathode eingelagert wird, noch metallisches Li durch vollständiges Laden bis zu 100% geringfügig zusätzlich aufgebaut wird.

85 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
90 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
95 oder Plating bzw. Plattierung bezeichnet. Dendriten sind unerwünscht, denn sie stellen ein potentiell 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. Auch nimmt das metallische Lithium, das in den Dendriten gebunden ist, nicht mehr an der Zyklisierung in der Zelle teil. Dadurch verringert sich
100 die zyklisierbare Kapazität. 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
105 Dendritenbildung bei LiZ ermittelt werden kann. Eine analytische Methode zum Messen des
Platings wird mit dieser Erfindung vorgestellt. Mit dieser kann das Plating bei der Untersuchung
benutzter Zellen oder in der Zellentwicklung befindlicher Zellen 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. Die LiZ mit dem metallisch auf der
110 Anode abgeschiedenen Lithium wird in ein Kalorimeter transferiert. In dem Kalorimeter wird
dem Reaktionsraum, in dem sich die LiZ oder ein definierter Teil der LiZ befindet, kontrolliert
eine definierte Wärmemenge zugesetzt. Die Wärme hat zur Folge, dass es zu einer Reaktion
des metallischen, plattierten Lithiums mit dem in der LiZ befindlichen Flüssigelektrolyt in
Konkurrenz zu einer Reaktion des in der Anode bzw. in der Kathode lithiierten Graphits kommt.
115 Dabei kann das metallische Lithium mit den organischen Carbonaten reagieren, wobei bspw.
das thermodynamisch stabile Lithiumcarbonat entstehen kann. Die Reaktivität des metallischen
Lithiums im Vergleich zur Reaktivität des im Graphit und in der Kathode interkalierten Lithiums
ist um Größenordnungen höher. Dadurch kann durch eine Messung der Reaktionswärme im
Kalorimeter ein quantitativer Rückschluss auf die Menge von plattiertem Lithium gezogen
120 werden, da eingelagertes Lithium praktisch keinen Beitrag zur Reaktionswärme leistet. Die
Reaktionsenthalpie – bzw. Reaktionswärme der Reaktion von metallischen Lithium ist dem
Fachmann bekannt, so dass anhand der gemessenen Wärme die Menge an metallischem Lithium
in der Probe bestimmt werden kann.

125 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 Ladezustand von 0 %
(State-of-Charge, SOC = 0 %) entladen. Das Entladeschlusskriterium ist die
Entladeschlussspannung, die auch für den regulären Zyklusbetrieb der LiZ zu beachten ist. Bei
Erreichen dieser Spannung ist das anodische Graphit noch geringfügig, etwa zu einem Grad
130 von etwa 2 - 10 % lithiiert, d.h. nur noch etwa 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 in den Reaktionsraum eines Kalorimeters verbracht.

135 Dann wird die Zelle in dem Reaktionsraum definiert erwärmt. In dem Reaktionsraum des Kalorimeters reagiert unter der zugegebenen Wärme – anders als wenn eine Spannung zum Laden der Zelle angelegt würde – fast ausschließlich das metallische Lithium anstelle des in der Anode eingelagerten bzw. in der Kathode gebundenen Lithiums. Das in der Anode gebundene Lithium weist ebenso eine um Größenordnungen niedrigere Reaktivität wie das metallische
140 Lithium auf. Erst bei höheren Temperaturen reagiert auch das interkalierte Lithium. Reaktionspartner ist der ohnehin in der LiZ enthaltene Flüssigelektrolyt. Entstehende Reaktionsprodukte der aktivierten, exothermen Reaktion sind Li-Carbonate. Die entstehende Reaktionswärme korreliert mit dem ursprünglich vorhandenen metallischen Lithium, d.h. mit dem plattierten Lithium. Hierzu wird die entstehende Wärmemenge detektiert. Auch die
145 Temperatur, bei der das Ereignis stattfindet, wird gemessen und aufgezeichnet.

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 zeigen schematisch

150 Fig. 1 Verfahrensschritte zur kalorimetrischen, quantitativen Bestimmung der Menge von auf einer Anode einer LiZ abgeschiedenem metallischen Lithium.

Gemäß Fig. 1 umfasst die LiZ eine Anode aus synthetischem, handelsüblichen Graphit auf einem Kupferableiter. Die Kathode besteht aus dem Aktivmaterial LiCoO_2 (Lithium-Kobalt-Oxid)

155 auf einem Aluminiumableiter. Die LiZ wird 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 %
160 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 „geplatetes“ metallisches Lithium vor.

Die LiZ wird zerlegt und eine Ausstanzung mit Anodenmaterial definierter Masse in den Reaktionsraum eines gängigen Accelerator-Rate-Kalorimeters verbracht. Im nächsten Schritt
165 wird dem Reaktionsraum Wärme als Aktivierungswärme mit einer Rate von 1-2 Kelvin pro Minute ab Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von etwa 150 °C zugesetzt. Die Reaktion von metallischem Lithium läuft bei einer Temperatur von etwa 60-100 °C ab. Die Reaktion von

Lithium aus dem lithiierten Graphit wird erst ab etwa 110 °C aktiviert, so dass die Reaktion von metallischem Lithium das Reaktionsende im Wesentlichen dann bereits erreicht hat und als ein
170 erster Peak im Kalorimeter detektiert werden kann. Die Aktivierungswärmemenge wird von der gemessenen Wärmemenge im Reaktionsraum, die aus der Aktivierungswärme und der durch die Reaktion von dem plattierten Li mit dem Elektrolyt entstehenden Reaktionswärmemenge zusammengesetzt ist, abgezogen, um die ausschließlich die Reaktionswärmemenge zu ermitteln. Dies ist die bei etwa 60 °C bis 100 °C detektierbare Wärmemenge, die ein
175 auftretender Wärmepeak nach Erreichen der Aktivierungsenergie umfasst. Die Reaktionswärmemenge dient als Eingangsparameter für die stöchiometrische Ermittlung von abreagiertem metallischem Lithium. Anhand der gemessenen Reaktionswärme wird mit der dem Fachmann bekannten Reaktionsenthalpie der Reaktion von metallischen Lithium auf die Menge an metallischem Lithium in der Probe rückgeschlossen.

180

Patentansprüche

1. Verfahren zur quantitativen Bestimmung von auf einer Anode einer Lithium-Ionen-Zelle (LiZ) abgeschiedenem metallischen Lithium,
185 mit den Schritten:
- Bestimmen oder Einstellen des Ladezustands der LiZ,
 - Versetzen der LiZ oder von Teilen der LiZ mit Wärme in einem kalorimetrischen Reaktionsraum, um eine exotherme Reaktion des metallischem Lithiums mit einem von der LiZ umfassten Flüssigelektrolyten zu bewirken,
 - 190 - Messen von im kalorimetrischen Reaktionsraum aus der exothermen Reaktion entstehendem Wärmemenge,
 - Berechnung der Stoffmenge von metallischem Lithium anhand der gemessenen Wärmemenge, um die Stoffmenge des mit der exothermen Reaktion umgesetzten metallischen Lithiums anhand der Stöchiometrie der exothermen Reaktion zu ermitteln.
- 195
2. Verfahren nach Anspruch 1,
wobei als Ladezustand der LiZ ein SoC von 0% durch Entladung der Zelle bis zur Entladeschlussspannung eingestellt wird.
- 200
3. Verfahren nach Anspruch 1,
wobei als Ladezustand der LiZ ein SoC von 100% durch Ladung der Zelle bis zur Ladeschlussspannung eingestellt wird.
- 205
4. Verfahren nach Anspruch 1,
wobei als Ladezustand der LiZ ein SoC von 50% eingestellt wird.

1/1

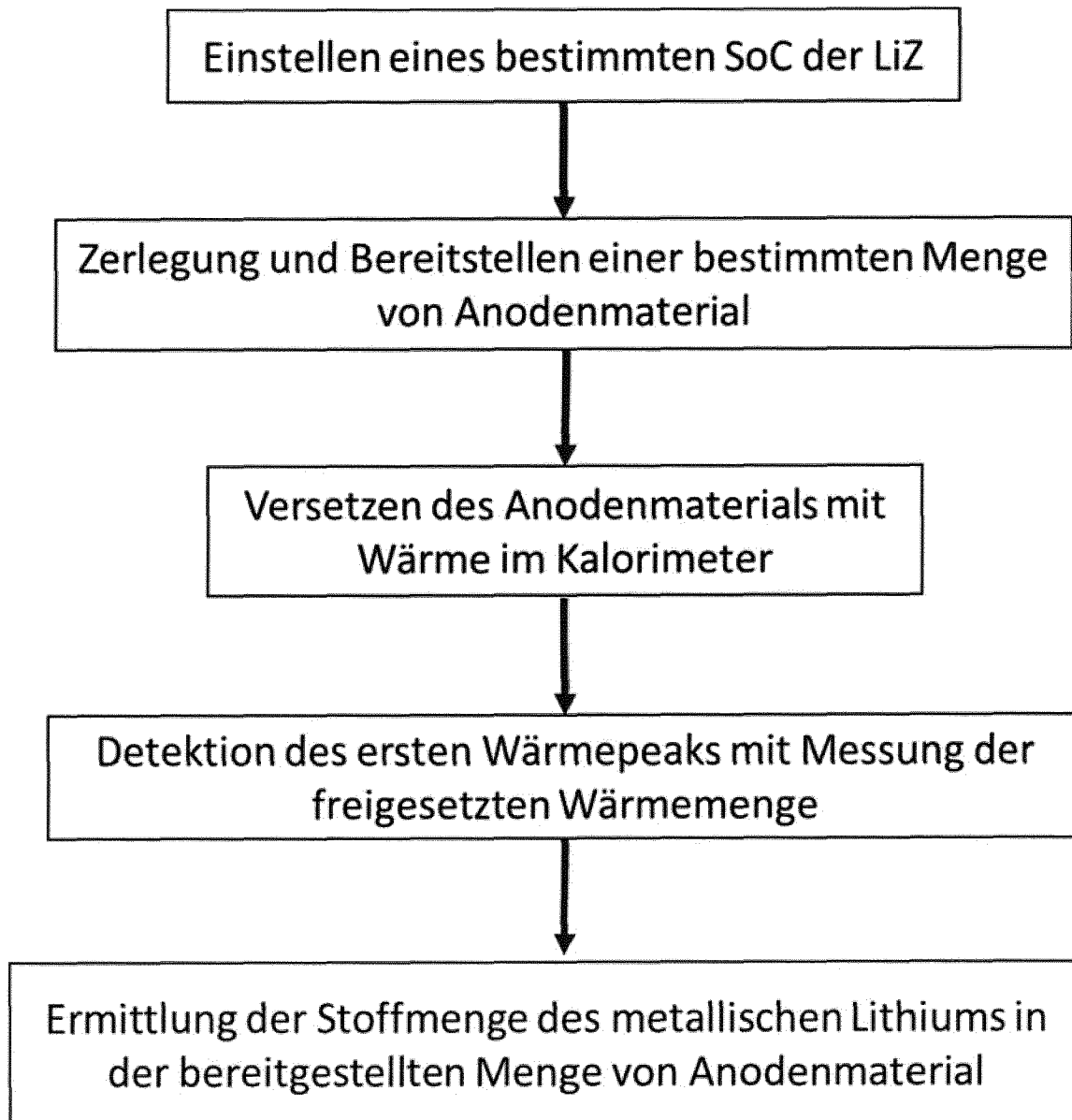


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/076238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/42 (2006.01)i; H01M 10/48 (2006.01)i; <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)n; <i>G01N 25/20</i> (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, 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	JP H1121371 A (NITTO DENKO CORP) 26 January 1999 (1999-01-26) abstract paragraphs [0020], [0021], [0036]	1-4
X	WO 2017019436 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 02 February 2017 (2017-02-02) abstract example 1	1-4
X	BÖRNER M ET AL. "Correlation of aging and thermal stability of commercial 18650-type lithium ion batteries" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH</i> , Vol. 342, 24 December 2016 (2016-12-24), pages 382-392 DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2016.12.041 ISSN: 0378-7753, XP029895570 abstract paragraph 3.5	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 25 November 2019		Date of mailing of the international search report 02 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 Lange, Ronny Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/076238**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TAKEI YASUHIRO ET AL. "Effects of nonaqueous electrolyte solutions mixed with carbonate-modified siloxane on charge-discharge performance of negative electrodes for secondary lithium batteries" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH</i> , Vol. 228, 29 November 2012 (2012-11-29), pages 32-38 DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2012.11.096 ISSN: 0378-7753, XP028963207 abstract paragraph 3.7	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/076238

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	H1121371	A	26 January 1999	JP	4007641	B2	14 November 2007
				JP	H1121371	A	26 January 1999
WO	2017019436	A1	02 February 2017	CN	107851835	A	27 March 2018
				EP	3329538	A1	06 June 2018
				JP	2018527702	A	20 September 2018
				KR	20180026460	A	12 March 2018
				US	2018212270	A1	26 July 2018
				WO	2017019436	A1	02 February 2017

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01M10/42 H01M10/48

ADD. H01M10/0525 G01N25/20

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP H11 21371 A (NITTO DENKO CORP) 26. Januar 1999 (1999-01-26) Zusammenfassung Absätze [0020], [0021], [0036] -----	1-4
X	WO 2017/019436 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 2. Februar 2017 (2017-02-02) Zusammenfassung Beispiel 1 ----- -/-	1-4

☒ 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" 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

25. November 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2019

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

Lange, Ronny

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BÖRNER M ET AL: "Correlation of aging and thermal stability of commercial 18650-type lithium ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, Bd. 342, 24. Dezember 2016 (2016-12-24), Seiten 382-392, XP029895570, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2016.12.041 Zusammenfassung Absatz 3.5 -----	1-4
X	TAKEI YASUHIRO ET AL: "Effects of nonaqueous electrolyte solutions mixed with carbonate-modified siloxane on charge-discharge performance of negative electrodes for secondary lithium batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, Bd. 228, 29. November 2012 (2012-11-29), Seiten 32-38, XP028963207, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2012.11.096 Zusammenfassung Absatz 3.7 -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/076238

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP H1121371 A	26-01-1999	JP 4007641 B2	14-11-2007
		JP H1121371 A	26-01-1999

WO 2017019436 A1	02-02-2017	CN 107851835 A	27-03-2018
		EP 3329538 A1	06-06-2018
		JP 2018527702 A	20-09-2018
		KR 20180026460 A	12-03-2018
		US 2018212270 A1	26-07-2018
		WO 2017019436 A1	02-02-2017
