

(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  
26. August 2010 (26.08.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/094467 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 10/42 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)  
H01M 10/0567 (2010.01) C07F 5/04 (2006.01)  
H01M 10/0568 (2010.01) C07F 9/54 (2006.01)

am Main (DE). **METZGER, Rebecca** [DE/DE]; Burgstr.  
34, 65817 Eppstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000992

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Februar 2010 (17.02.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 000 977.9  
18. Februar 2009 (18.02.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **CHEMETALL GMBH** [DE/DE]; Trakehner  
Strasse 3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WIETELMANN, U-**  
**rich** [DE/DE]; Rodheimer Strasse 19, 61381 Friedrichs-  
dorf (DE). **BUHRMESTER, Thorsten** [DE/DE]; Schu-  
mannstrasse 9, 64287 Darmstadt (DE). **EMMEL, Ute**  
[DE/DE]; Ludwig-Hensler Strasse 50, 65929 Frankfurt

(74) Anwalt: **UPPENA, Franz**; Trakehner Straße 3, D-60487  
Frankfurt am Main (DE).

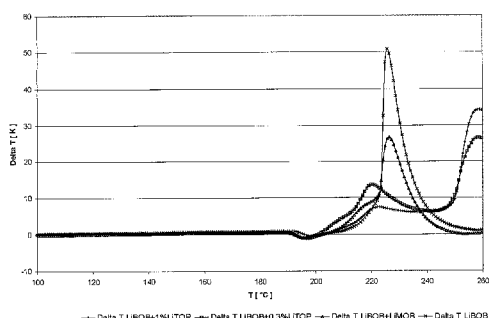
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,  
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,  
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,  
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,  
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: GALVANIC CELL HAVING A LITHIUM METAL OR AN ALLOY COMPRISING A LITHIUM METAL AS AN-  
ODE MATERIAL AND AN ELECTROLYTE HAVING LITHIUM BIS(OXALATO)BORATE AND AT LEAST ONE OTHER  
LITHIUM COMPLEX SALT

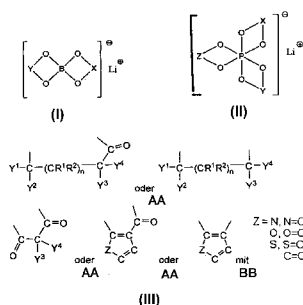
(54) Bezeichnung : GALVANISCHE ZELLE MIT EINER LITHIUMMETALL ODER EINE LITHIUMMETALLHALTIGEN  
LEGIERUNG ALS ANODENMATERIAL UND EINEM ELEKTROLYTEN MIT LITHIUM BIS(OXALATO)BORAT SOWIE  
MINDESTENS EINEM WEITEREN LITHIUMKOMPLEXSALZ



(57) Abstract: The invention relates to a galvanic cell having a lithium  
metal or an alloy comprising a lithium metal as anode material, having an  
electrolyte comprising lithium bis(oxalato)borate and at least one other  
lithium complex salt of the formulae (I) and/or (II) in an aprotic solvent  
or solvent mixture, wherein the ratio of the compound (I) and/or (II) in  
the conducting salt equals 0.01 to 20 mol % and X, Y and Z in the for-  
mulae (I, II) is a bridge having two oxygen atoms bonded to the boron or  
phosphor atom, selected from (Formula (III)) wherein (i) Y<sup>1</sup> and Y<sup>2</sup> to-  
gether = O, n = 0 and Y<sup>3</sup> and Y<sup>4</sup> are independently of one another H or an  
alkyl remnant having 1 to 5 C atoms, or (ii) Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup> independently  
of one another are each OR (R = alkyl remnant having 1 to 5 C atoms), H  
or an alkyl remnant R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> having 1 to 5 C atoms, and wherein n = 0 or 1.

(57) Zusammenfassung: Galvanische Zelle mit einer Lithiummetall oder  
eine Lithiummetall-haltigen Legierung als Anodenmaterial, die ein Elek-  
trolyt enthaltend Lithium bis(oxalato)borat sowie mindestens ein weiteres  
Lithiumkomplexsalz der Formeln (I) und/oder (II) in einem aprotischen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



AA or  
BB having

WO 2010/094467 A1

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

**Veröffentlicht:**

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

---

Lösemittel oder Lösemittelgemisch, wobei der Anteil der Verbindung (I) und/oder (II) im Leitsalz 0,01 bis 20 mol-% beträgt und X, Y und Z in den Formeln (I, II) eine mit zwei Sauerstoffatomen zum Bor- oder Phosphoratom verbundene Brücke ist, die ausgewählt ist aus Formel (III), wobei (i) Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> zusammen = O bedeuten, n = 0 und Y<sup>3</sup> und Y<sup>4</sup> unabhängig voneinander H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, oder (ii) Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander OR (mit R = Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen), H oder ein Alkylrest R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> mit 1 bis 5 C-Atomen sind, und wobei n = 0 oder 1 ist.

## **Galvanische Zelle mit einer Lithiummetall oder eine lithiummetallhaltigen Legierung als Anodenmaterial**

Die Erfindung betrifft eine galvanische Zelle mit einer Lithiummetall oder eine lithiummetallhaltigen Legierung als Anodenmaterial.

Mobile elektronische Geräte benötigen zur unabhängigen Stromversorgung immer leistungsfähigere wiederaufladbare Batterien. Neben Nickel/Cadmium- und Nickel/Metallhydrid-Akkumulatoren sind für diese Zwecke insbesondere Lithiumbatterien geeignet, die im Vergleich zu den erstgenannten Systemen eine deutlich höhere Energiedichte aufweisen. Zukünftig sollen großformatige Lithiumakkumulatoren auch z.B. für stationäre Anwendungen (power back-up) sowie im Automobilbereich für Traktionszwecke (Hybridantriebe oder reinelektrischen Antrieb) eingesetzt werden. Zur Zeit werden für diesen Zweck Lithiumionenbatterien entwickelt und verwendet, bei denen als Anode ein graphithaltiger Stoff eingesetzt wird. Graphitanoden können im geladenen Zustand im Allgemeinen nicht mehr als 1 Lithium pro 6 Kohlenstoffatome entsprechend einer Grenzstöchiometrie  $\text{LiC}_6$  einlagern (interkalieren). Daraus ergibt sich eine Lithiumdichte von max. 8,8 Gew.-%. Deshalb bewirkt das Anodenmaterial eine unerwünschte Begrenzung der Energiedichte solcher Batteriesysteme.

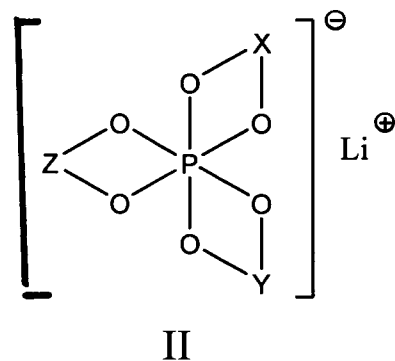
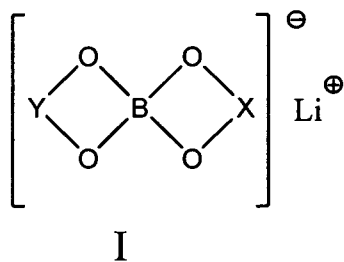
Anstelle von Lithium-Interkalationsanoden wie Graphit kann prinzipiell auch Lithiummetall oder eine lithiummetallhaltige Legierung (z.B. Legierungen des Lithiums mit Aluminium, Silizium, Zinn, Titan oder Antimon) als Anodenmaterial verwendet werden. Dieses Prinzip würde im Vergleich zur gängigen Graphitinterkalationskathode eine deutlich höhere spezifische Lithiumbeladung und damit Energiedichte erlauben. Leider weisen solche lithiummetallhaltigen Systeme ungünstige Sicherheitseigenschaften auf. Unter ungünstigen Betriebsbedingungen (z.B. erhöhte Temperaturen) können Zersetzungsreaktionen auftreten, welche zu einer gefährlichen run-away - Situation führen. Die Batterie gerät dann auf einen Selbsterhitzungspfad, wodurch es zu einer explosionsartigen Gasbildung und einer Zerstörung des Batteriegehäuses kommen kann. Aufgrund der Brennbarkeit

- 2 -

gängiger Elektrolytlösungen bestehend aus organischen Lösungsmitteln oder deren Gemischen wie Kohlensäureester z.B. Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Lactone z.B.  $\gamma$ -Butyrolacton ( $\gamma$ -BL) oder Ether z.B. Dimethoxyethan (DME) kann es zu Bränden kommen. Da gegenwärtige Lithiumbatterien ein labiles fluorhaltiges Leitsalz ( $\text{LiPF}_6$  oder  $\text{LiBF}_4$ ) enthalten, bilden sich bei solchen Ereignissen zudem gefährliche, ätzende und toxische Zersetzungsprodukte (Fluorwasserstoff und flüchtige fluorhaltige organische Produkte). Aus diesen Gründen werden lithiummetallhaltige wiederaufladbare Batterien bisher nur in Mikrobauweise z.B. Knopfzellen hergestellt.

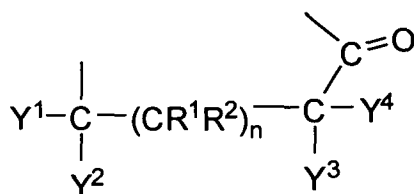
Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, die vorstehend beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein sicheres wiederaufladbares Batteriesystem mit einer die Lithiumionen-Technologie übersteigenden Energiedichte vorzuschlagen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine galvanische Zelle mit einer Lithiummetall oder eine lithiummetallhaltigen Legierung als Anodenmaterial gelöst, die einen Elektrolyt enthaltend Lithium bis(oxalato)borat sowie mindestens ein weiteres Lithiumkomplexsalz der Formeln I und/oder II in einem aprotischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch, wobei

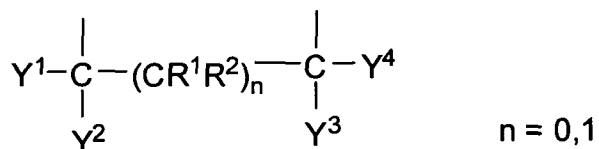


wobei der Anteil der Verbindung (I) und/oder (II) im Leitsalz 0,01 bis 20 mol-% beträgt und X, Y und Z in den Formeln (I, II) eine mit zwei Sauerstoffatomen zum Bor- oder Phosphoratom verbundene Brücke ist, die ausgewählt ist aus

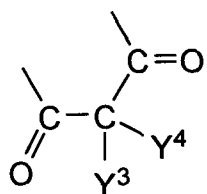
- 3 -



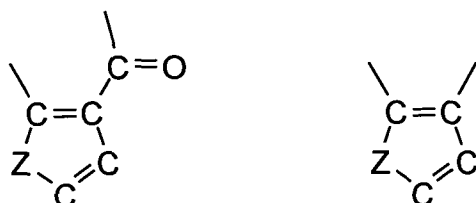
oder



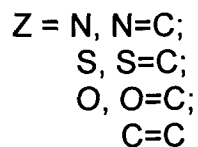
oder



oder



mit



Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> zusammen = O bedeuten, m = 1, n = 0 und Y<sup>3</sup> und Y<sup>4</sup> unabhängig voneinander H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, oder

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander OR (mit R = Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen), H oder ein Alkylrest R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> mit 1 bis 5 C-Atomen sind, und wobei m, n = 0 oder 1 sind.

Es wurde überraschend gefunden, dass LiBOB im Gemisch mit einem der genannten Komplexadditive offensichtlich eine dünne, extrem thermostabile Schicht auf der

- 4 -

Lithiummetall- oder einer Lithiummetalllegierungsoberfläche bildet, die eine Zersetzungsreaktion zwischen dem lithiummetallhaltigen Anodenmaterial und Elektrolytkomponenten wirkungsvoll verhindert. Außerdem kann die unerwünschte Gasbildung bei höheren Temperaturen, welche zum Zerplatzen einer Batteriezelle führen kann, wesentlich reduziert werden. Dieser Effekt wird beim Einsatz eines Elektrolyten, der als Leitsalz ausschließlich LiBOB oder der ein fluorhaltiges Leitsalz enthält, nicht beobachtet.

Vorteilhafter Weise ist in der galvanischen Zelle nur eine der Verbindungen gemäß Formel I und/oder II in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten.

Alternativ ist in der galvanischen Zelle nur eine der Verbindungen gemäß Formel I und/oder II in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-% enthalten.

Besonders bevorzugt ist eine galvanische Zelle, bei der im Elektrolyt nur fluorfreie Materialien enthalten sind.

Ganz besonders bevorzugt ist eine galvanische Zelle, in der als Lithiumkomplexsalze Lithium tris(oxalato)-phosphat oder Lithium malonato-oxalatoborat enthalten sind.

Weiterhin bevorzugt ist eine galvanische Zelle, in der der Elektrolyt als Flüssig- oder Gel-Elektrolyt vorliegt.

Vorzugsweise ist das Lösungsmittel im Elektrolyt der galvanischen Zelle Propylencarbonat oder ein Gemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat.

Erfindungsgemäß wird die galvanische Zelle für die Herstellung großformatiger Batterien für die Elektrotraktion oder für stationäre Anwendungen verwendet.

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von fünf Beispielen, drei Vergleichsbeispielen und fünf Abbildungen näher erläutert.

- 5 -

Zur Demonstration der oben geschilderten überraschenden Beobachtungen werden nachfolgend Experimente mit Lithiummetall/Elektrolytmischungen beschrieben. Für die Experimente wurden wasserfreie Mischungen aus Lithiummetall (Batteriequalität, d.h. der Na-Gehalt lag unter 200 ppm), Lithiumleitsalzen ( $\text{LiPF}_6$  oder LiBOB) und gegebenenfalls einem weiteren Lithiumkomplexsalz z.B. Lithium tris(oxalato)-phosphat (LiTOP) oder Lithium malonato-oxalatoborat (LiMOB) in üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln (PC oder EC-EMC) hergestellt und ca. 2,5 g solcher Mischungen in einer Argon-gefüllten Handschuhbox in ca. 3 ml fassende Stahlautoklaven abgefüllt. Diese Gefäße wurden in einer RADEX-Apparatur erhitzt und die auftretenden thermischen Effekte gemessen (DSC). Bei weiteren Versuchen wurden die Stahlautoklaven mit Druckmeßfühlern verbunden, so dass auch Gasbildung beobachtet werden konnte.

Es zeigen:

Abb. 1 - das Verhalten fluorfreier, LiBOB-basierter Elektrolytlösungen in Gegenwart von Li-Metall;

Abb. 2 - DSC-Test mit gleichzeitiger Druckverfolgung einer PC- Lösung enthaltend 14 % LiBOB und 1 % LiTOP in Gegenwart von Lithiummetallgranulat;

Abb. 3 - DSC-Test mit gleichzeitiger Druckverfolgung einer Lösung von 15 %  $\text{LiPF}_6$  in PC in Gegenwart von Lithiummetallgranulat;

Abb. 4: DSC-Test mit gleichzeitiger Druckverfolgung einer PC- Lösung enthaltend 14 %  $\text{LiPF}_6$  und 1 % LiTOP in Gegenwart von Lithiummetallgranulat;

Abb. 5: DSC-Tests LiBOB-haltiger, fluorfreier Lösungen in EC-EMC (50:50) in Gegenwart von Lithiummetallgranulat

In Abb. 1 wird das Verhalten fluorfreier, LiBOB-basierter Elektrolytlösungen in Gegenwart von Li-Metall Beispiele 1 bis 3 und ein Vergleichsbeispiel 1 dargestellt.

Man erkennt bei allen Experimenten bei einer Ofentemperatur von ca. 190-200 °C ein schwaches Endotherm, das auf das Aufschmelzen des enthaltenen Lithiummetalls zurückgeführt werden kann.

- 6 -

Beim nicht-erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel 1 wird als Leitsalz ausschließlich 15 Gew.-% LiBOB-enthaltender Elektrolyt eingesetzt. Man erkennt (rote Kurve) ein stark exothermes Ereignis mit einer Peaktemperatur von etwa 205 °C. Wird dagegen eine PC-Lösung mit 14 Gew.-% LiBOB und 1 Gew.-% LiMOB gemäß Beispiel 1 (hellblaue Kurve) verwendet, so beobachtet man eine deutlich verminderte Wärmeentwicklung. Noch deutlicher fällt dieser Effekt bei der Teilsubstitution von LiBOB gegen 0,3 % Beispiel 2 (grüne Kurve) oder 1 % LiTOP Beispiel 3 (dunkelblaue Kurve) aus.

Am erfindungsgemäßen Beispiel 3 wird mittels gleichzeitiger Druckmessung demonstriert, dass die kaum exotherme Zersetzungsreaktion (Peakofentemperatur ca. 250 °C) eines LiBOB-LiTOP-Elektrolyten nur von einer sehr geringfügigen Gasentwicklung begleitet wird:

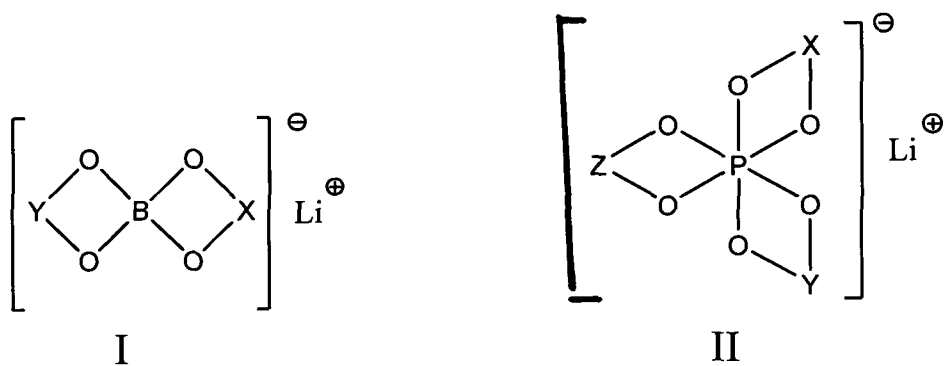
Das folgende Vergleichsbeispiel 2 zeigt das Druck-/Temperaturverhalten einer rein LiPF<sub>6</sub>-basierten Elektrolytlösung. Beim Überschreiten einer Ofentemperatur von ca 210 °C setzt ein stark exothermes Zersetzungsereignis ein, welches von einer explosionsartigen Gasbildung begleitet wird. Der Druck (blaue Kurve) steigt in Sekundenschnelle von < 10 bar auf > 250 bar:

Die folgenden Beispiele 4 und 5 (Elektrolytlösungen von LiBOB/LiTOP) zeigen im Vergleich mit dem nicht-erfindungsgemäßen Beispiel (Elektrolytlösung, die ausschließlich LiBOB enthält), dass die wunschgemäße Lithiummetallstabilisierung auch im Lösemittelgemisch EC-EMC stattfindet. Die Peaktemperatur der Zersetzung verschiebt sich durch den Zusatz von LiTOP um etwa 30 °C zu höheren Temperaturen und die Wärmefreisetzung wird ganz deutlich vermindert, d.h. die unerwünschte Zersetzungsreaktion zwischen den Komponenten Lithiummetall und organischer Elektrolytlösung findet bei den erfindungsgemäßen Beispielen in geringerem Ausmaß statt.

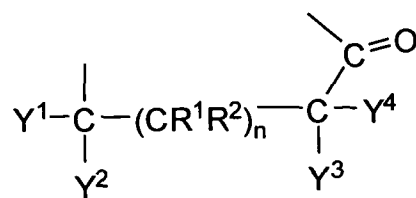


## Ansprüche

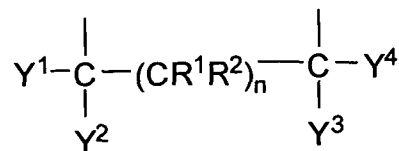
1. Galvanische Zelle mit einer Lithiummetall oder eine lithiummetallhaltigen Legierung als Anodenmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass ein Elektrolyt enthaltend Lithium bis(oxalato)borat sowie mindestens ein weiteres Lithiumkomplexsalz der Formeln I und/oder II in einem aprotischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch, wobei



wobei der Anteil der Verbindung (I) und/oder (II) im Leitsalz 0,01 bis 20 mol-% beträgt und X, Y und Z in den Formeln (I, II) eine mit zwei Sauerstoffatomen zum Bor- oder Phosphoratom verbundene Brücke ist, die ausgewählt ist aus



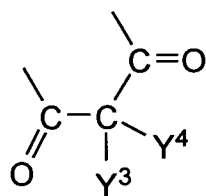
oder



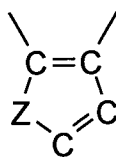
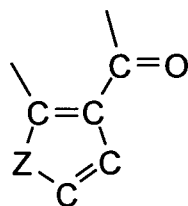
$n = 0,1$

oder

- 8 -



oder



mit

Z = N, N=C;  
S, S=C;  
O, O=C;  
C=C

- Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> zusammen = O bedeuten, m = 1, n = 0 und Y<sup>3</sup> und Y<sup>4</sup> unabhängig voneinander H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, oder  
Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander OR (mit R = Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen), H oder ein Alkylrest R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> mit 1 bis 5 C-Atomen sind, und wobei m, n = 0 oder 1 sind.
- 2. Galvanische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Verbindungen gemäß Formel I und/oder II in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% enthalten ist.
- 3. Galvanische Zelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Verbindungen gemäß Formel I und/oder II in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-% enthalten ist.
- 4. Galvanische Zelle nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Elektrolyten nur fluorfreie Materialien enthalten sind.

- 9 -

5. Galvanische Zelle nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Lithiumkomplexsalze Lithium tris(oxalato)-phosphat oder Lithium malonato-oxalatoborat enthalten sind.
6. Galvanische Zelle nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt als Flüssig- oder Gel-Elektrolyt vorliegt.
7. Galvanische Zelle nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel im Elektrolyt Propylencarbonat oder ein Gemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat ist.
8. Bevorzugte Konzentrationen bzw. Konzentrationsverhältnisse
9. Verwendung der galvanischen Zelle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 für die Herstellung großformatiger Batterien für die Elektrotraktion oder für stationäre Anwendungen.

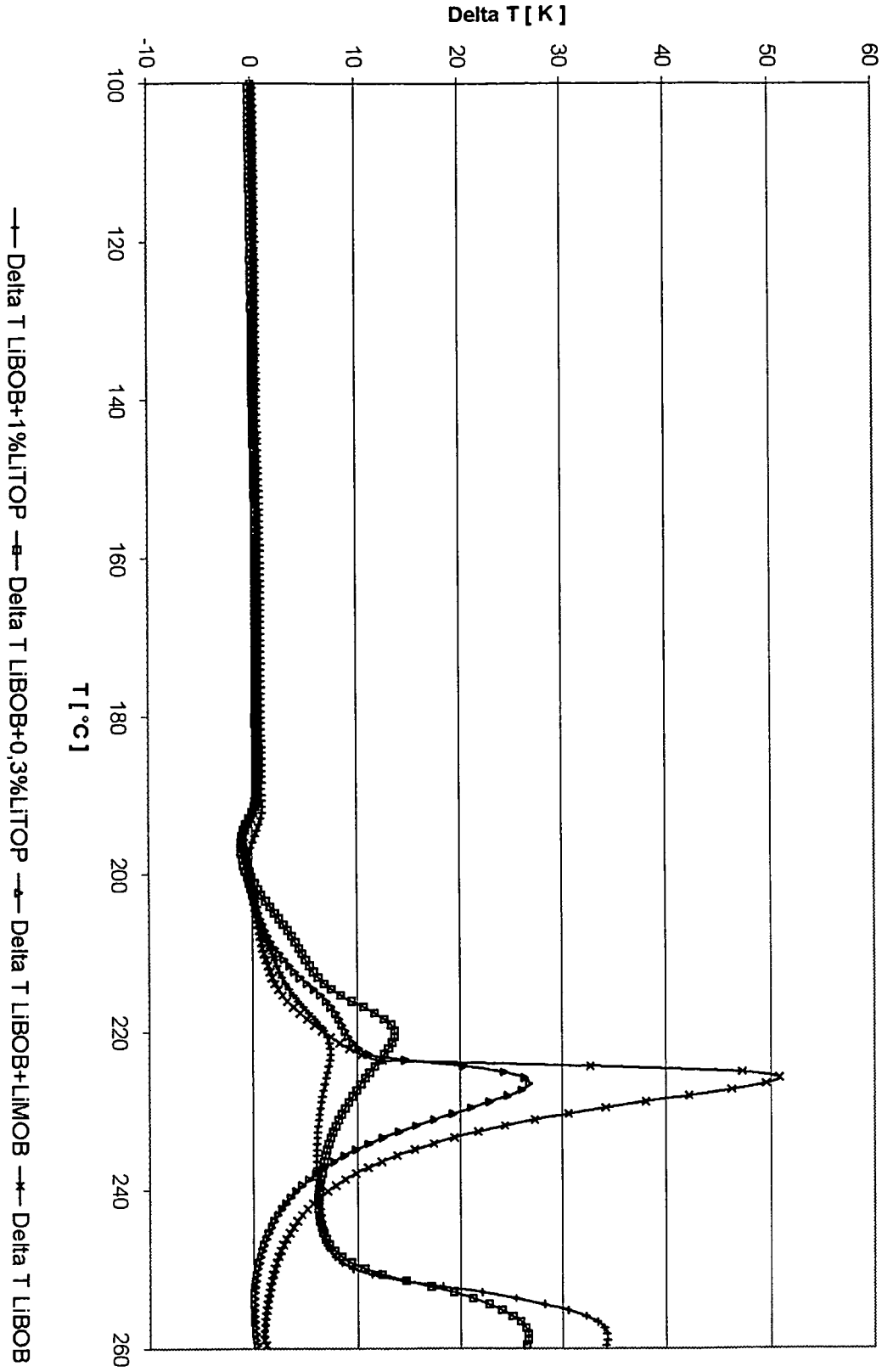


Fig. 1

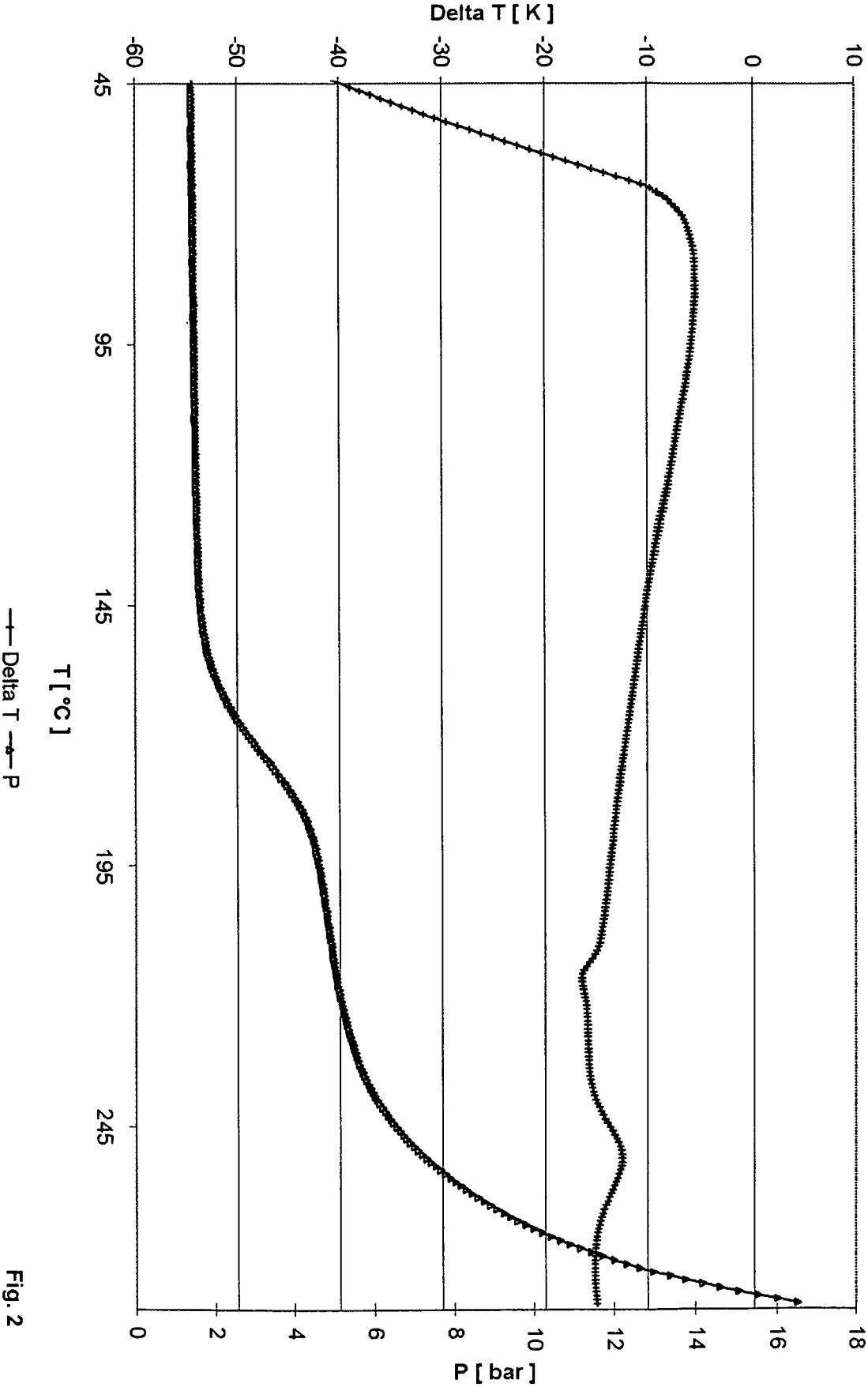


Fig. 2

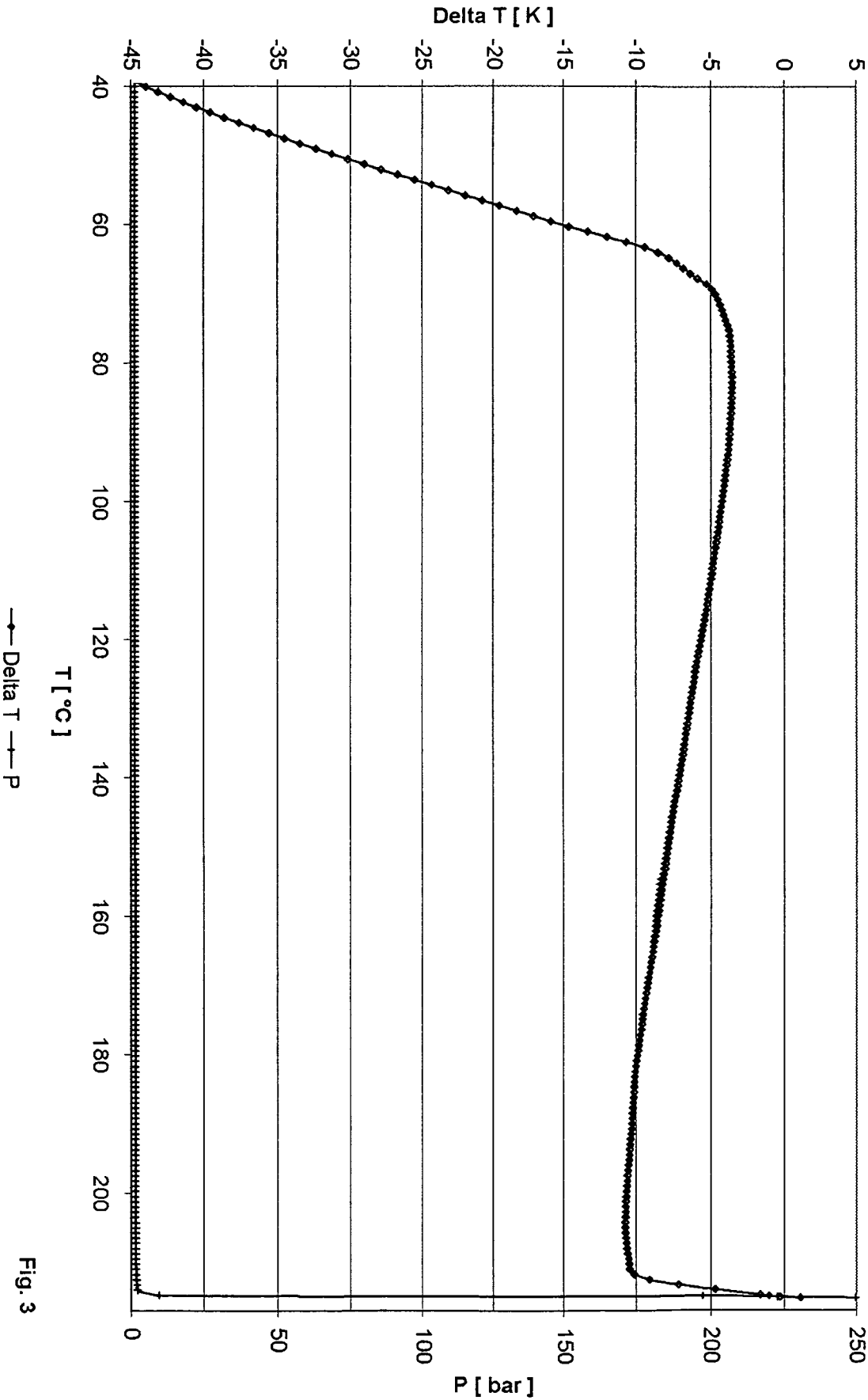


Fig. 3

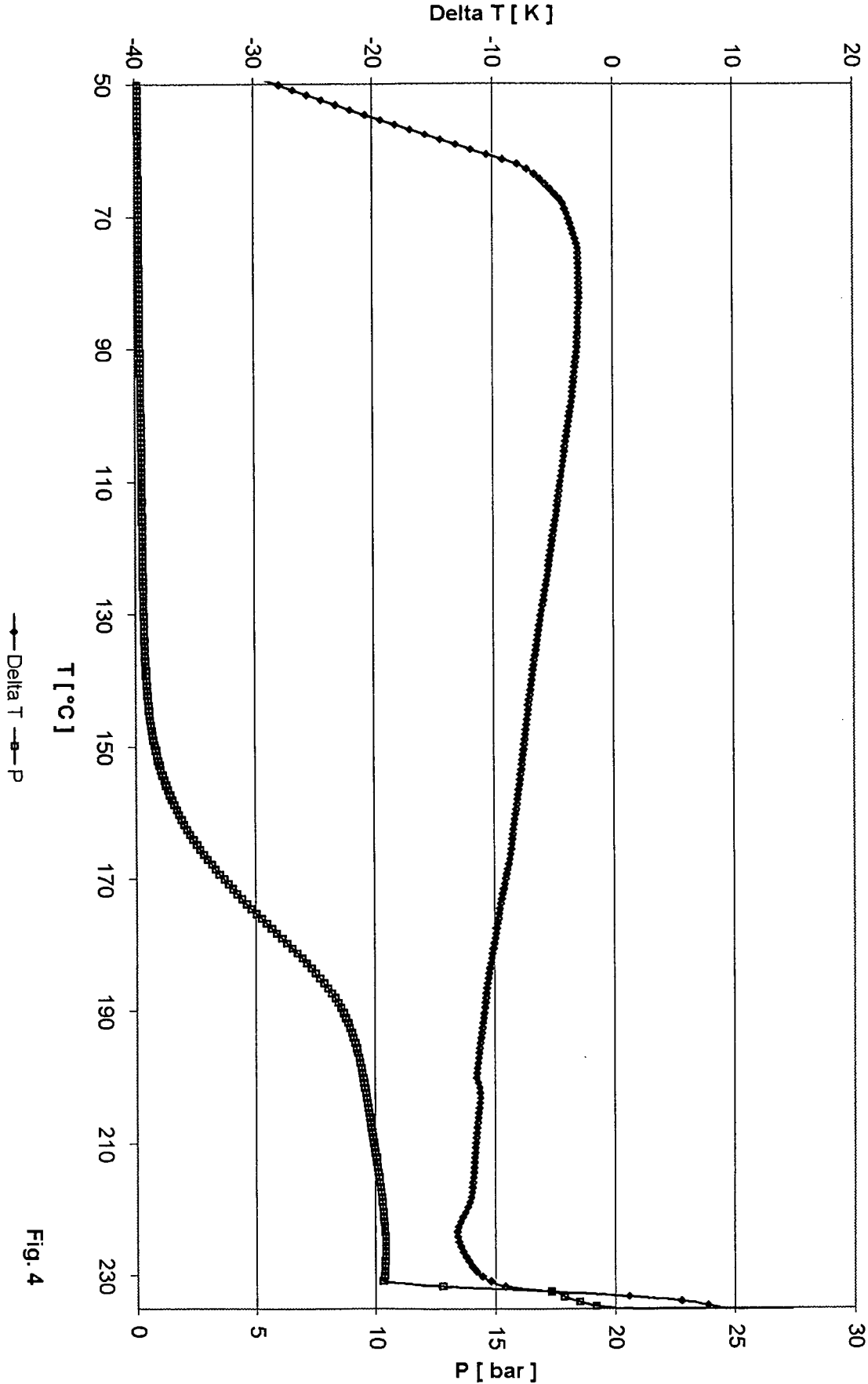


Fig. 4

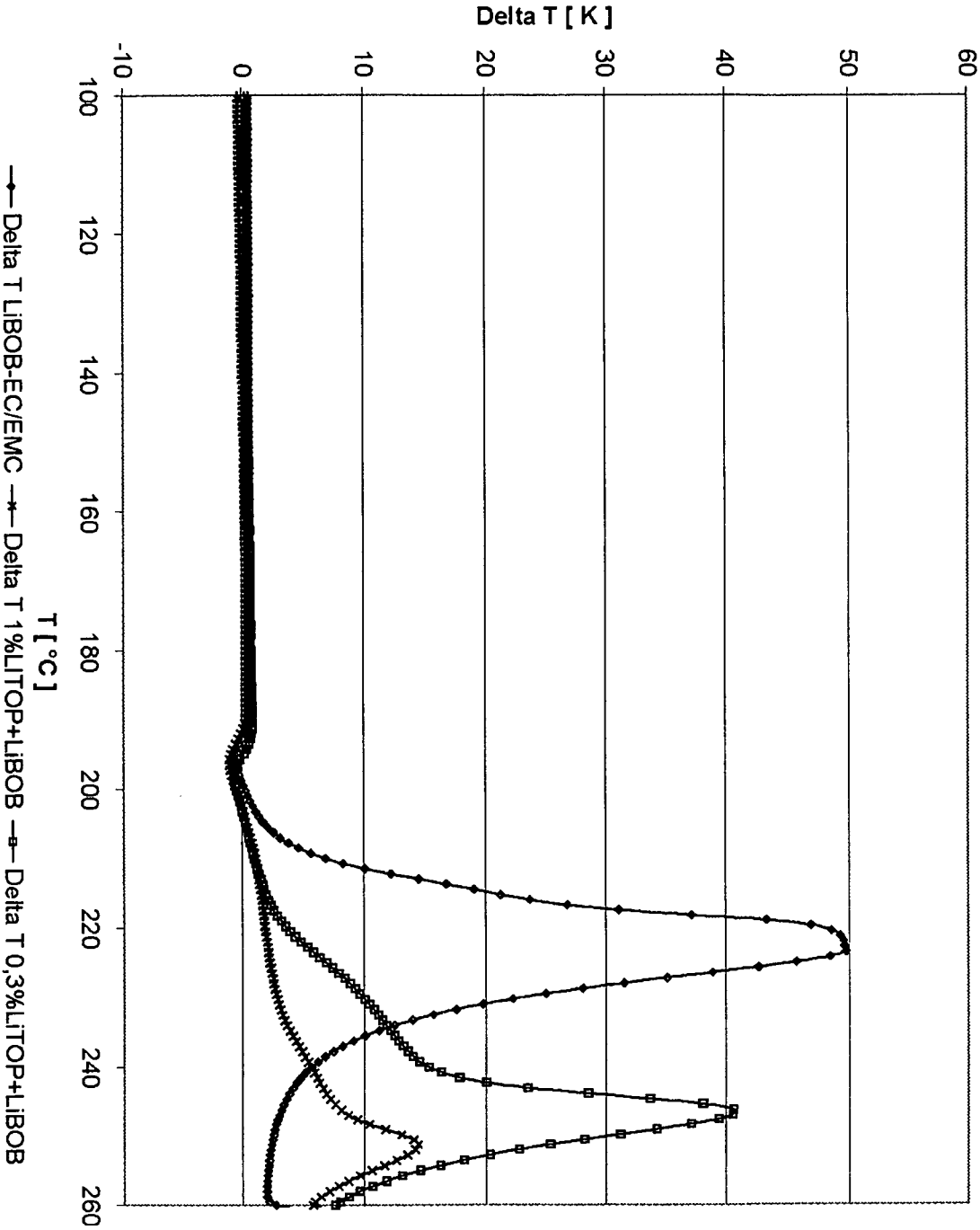


Fig. 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/000992

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/42 H01M10/052 H01M10/0567 H01M10/0568  
ADD. H01M4/38 H01M4/134 C07F5/04 C07F9/54

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 487 047 A2 (SONY CORP [JP]) 15 December 2004 (2004-12-15) abstract paragraph [0004] paragraph [0011] paragraph [0022] - paragraph [0024] compounds 8,10-12 paragraph [0072] - paragraph [0073]; tables 1-9 paragraph [0100] paragraph [0106] paragraph [0115]	1-7,9
X	DE 10 2004 011522 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 29 September 2005 (2005-09-29) the whole document ----- -/--	1-7,9

☒ 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

11 May 2010

Date of mailing of the international search report

26/05/2010

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

Maxisch, Thomas

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/000992

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2008 040153 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 8 January 2009 (2009-01-08) paragraph [0005] - paragraph [0006] paragraph [0024] paragraph [0027] - paragraph [0028] paragraph [0030] -----	1-7,9
A	DE 199 33 898 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 1 February 2001 (2001-02-01) abstract claims 2,15 -----	1-7,9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2010/000992

**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.: **8( complete ) ; 1-7, 9( in part )**  
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 continuation 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.:

**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.

## Continuation of Box II.2

## Claims 8 (in full); 1-7, 9 (in part)

The part of claim 1, which refers to the electrolyte, relates to an extremely large number of possible chemical compounds. However, support and disclosure (PCT Articles 6 and 5) cannot be found within the scope of the present description because none of the mentioned examples falls under the scope of protection of the very generally worded claim.

Moreover, a disclosure within the meaning of PCT Article 5 is made only for a very small number of currently non-claimed compounds, namely boron compounds and phosphorous compounds which contain at least one oxalato group (LiMOB and LiTOP). Since independent claim 1 contains further formal defects, e.g. the parameter m is not contained in the illustrated structural formula and no logical relationship can be identified between the last two ring structures, the failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection (PCT Guidelines 9.19 and 9.23). The search on the part of claim 1, which refers to the electrolyte, and on the claims which are dependent thereon was restricted to the disclosed compounds and to a generalization of their structural formulae, i.e. electrolytes which contain a conducting salt mixture of lithium bis(oxalato)borate and another lithium complex salt according to formulae (I) or (II), wherein at least one of the indicated groups X, Y, Z is an oxalato group.

Since claim 8 obviously does not contain any technical features nor a reference to the other claims, said claim was fully excluded from the search.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/000992

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1487047 A2	15-12-2004	CN 1610171 A	27-04-2005
		JP 4186115 B2	26-11-2008
		JP 2005026203 A	27-01-2005
		KR 20040106228 A	17-12-2004
		US 2005095503 A1	05-05-2005
DE 102004011522 A1	29-09-2005	AT 392723 T	15-05-2008
		CN 1957498 A	02-05-2007
		EP 1726061 A2	29-11-2006
		WO 2005086274 A2	15-09-2005
		JP 2007528109 T	04-10-2007
		KR 20060128044 A	13-12-2006
		US 2007269715 A1	22-11-2007
DE 102008040153 A1	08-01-2009	WO 2009004059 A1	08-01-2009
DE 19933898 A1	01-02-2001	AT 233779 T	15-03-2003
		CA 2379985 A1	01-02-2001
		CN 1361787 A	31-07-2002
		WO 0107450 A1	01-02-2001
		EP 1203001 A1	08-05-2002
		JP 2003505464 T	12-02-2003
		TW 501302 B	01-09-2002
		US 6693212 B1	17-02-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000992

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01M10/42 H01M10/052 H01M10/0567 H01M10/0568  
ADD. H01M4/38 H01M4/134 C07F5/04 C07F9/54

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 487 047 A2 (SONY CORP [JP]) 15. Dezember 2004 (2004-12-15) Zusammenfassung Absatz [0004] Absatz [0011] Absatz [0022] - Absatz [0024] Verbindungen 8,10-12 Absatz [0072] - Absatz [0073]; Tabellen 1-9 Absatz [0100] Absatz [0106] Absatz [0115]	1-7,9
X	DE 10 2004 011522 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 29. September 2005 (2005-09-29) das ganze Dokument	1-7,9
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/05/2010

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

Maxisch, Thomas

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000992

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2008 040153 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 8. Januar 2009 (2009-01-08) Absatz [0005] - Absatz [0006] Absatz [0024] Absatz [0027] - Absatz [0028] Absatz [0030] -----	1-7,9
A	DE 199 33 898 A1 (CHEMETALL GMBH [DE]) 1. Februar 2001 (2001-02-01) Zusammenfassung Ansprüche 2,15 -----	1-7,9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/000992**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. 8(vollständig); 1-7, 9(teilweise)  
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  
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
  
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:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren 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 Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
  
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren 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 Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

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



Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 8(vollständig); 1-7, 9(teilweise)

Der den Elektrolyten betreffende Teil des Anspruchs 1 bezieht sich auf eine extrem großen Anzahl von möglichen chemischen Verbindungen. Stützung und Offenbarung im Sinne der Artikel 6 und 5 PCT kann jedoch innerhalb der vorliegenden Beschreibung nicht gefunden werden, da keines der angefügten Beispiele in den Schutzbereich des sehr allgemein gefassten Anspruchs fällt. Darüber hinaus liegt eine Offenbarung im Sinne des Artikels 5 PCT nur für eine sehr kleine Zahl derzeit nicht beanspruchter Verbindungen vor, nämlich Bor- und Phosphorverbindungen welche mindestens eine Oxalato-Gruppe enthalten (LiMOB und LiTOP). Da der unabhängige Anspruch 1 darüber hinaus weitere Formfehler aufweist, etwa dass der Parameter m nicht in der abgebildeten Strukturformeln enthalten ist und dass kein logischer Zusammenhang zwischen den beiden letzten abgebildeten Ringstrukturen erkennbar ist, ist die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19 und 9.23). Die Recherche des den Elektrolyten betreffenden Teils des Anspruchs 1 und dessen abhängigen Ansprüchen wurde auf die offenbarten Verbindungen beschränkt und eine Verallgemeinerung ihrer strukturellen Formeln, also Elektrolyten, welche eine Leitsalzmischung aus Lithium bis(oxalato)borat sowie einem weiteren Lithiumkomplexsalz gemäß der Formeln I oder II, wobei mindestens eine der angegebenen Gruppen X,Y,Z eine oxalato-Gruppe darstellt. Da der Anspruch 8 offensichtlich weder technische Merkmale noch einen Bezug zu den anderen Ansprüchen enthält, wurde der Anspruch von der Suche vollständig ausgeschlossen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000992

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1487047 A2	15-12-2004	CN 1610171 A	27-04-2005
		JP 4186115 B2	26-11-2008
		JP 2005026203 A	27-01-2005
		KR 20040106228 A	17-12-2004
		US 2005095503 A1	05-05-2005
DE 102004011522 A1	29-09-2005	AT 392723 T	15-05-2008
		CN 1957498 A	02-05-2007
		EP 1726061 A2	29-11-2006
		WO 2005086274 A2	15-09-2005
		JP 2007528109 T	04-10-2007
		KR 20060128044 A	13-12-2006
		US 2007269715 A1	22-11-2007
DE 102008040153 A1	08-01-2009	WO 2009004059 A1	08-01-2009
DE 19933898 A1	01-02-2001	AT 233779 T	15-03-2003
		CA 2379985 A1	01-02-2001
		CN 1361787 A	31-07-2002
		WO 0107450 A1	01-02-2001
		EP 1203001 A1	08-05-2002
		JP 2003505464 T	12-02-2003
		TW 501302 B	01-09-2002
		US 6693212 B1	17-02-2004