

(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  
29. Dezember 2010 (29.12.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/149611 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**H01M 6/52** (2006.01) **B02C 23/00** (2006.01)  
**A62D 1/00** (2006.01) **B09B 3/00** (2006.01)  
**B02C 19/00** (2006.01) **C22B 7/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/058716

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Juni 2010 (21.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102009027179.1 25. Juni 2009 (25.06.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SB LiMotive Company Ltd.** [KR/KR]; 575 Shin-dong, Yeongtong-gu, SUWON-Si, Gyeonggi-do 443-731 (KR). **SB LiMotive Germany GmbH** [DE/DE]; Kruppstrasse 20, 70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WOEHRLE, Thomas** [DE/DE]; Banzhaldenstr. 20, 70469 Stuttgart-Feuerbach (DE). **KERN, Rainer** [DE/DE]; Hoelderlinstr. 31b, 70174 Stuttgart (DE).

(74) Anwalt: **BEE, Joachim**; c/o Robert Bosch GmbH, Wernerstr. 1, Abteilung C/IPE2, 30 02 20, 70442 Stuttgart (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, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR SAFELY COMMUNUTING LITHIUM-ION BATTERIES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR SICHEREN ZERKLEINERUNG VON LITHIUM-IONEN-BATTERIEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for safely comminuting batteries, comprising the steps of: a) providing one or more batteries to be comminuted; and b) mechanically comminuting the batteries, wherein the comminuting process takes place in the presence of: i) at least one metal flame retardant suitable for preventing or suppressing combustion of the batteries; and ii) at least one binding agent suitable for binding acids and/or bases.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur sicheren Zerkleinerung von Batterien, umfassend die Schritte: a) Bereitstellen einer oder mehrerer zu zerkleinernder Batterien; und b) mechanische Zerkleinerung der bereitgestellten Batterien, wobei der Zerkleinerungsprozess stattfindet in Anwesenheit von: i) mindestens einem Metallbrandschutzmittel, welches geeignet ist einen Brand der Batterien zu unterdrücken oder zu vermindern; und von ii) mindestens einem Bindemittel, welches geeignet ist Säuren und/oder Basen zu binden.

WO 2010/149611 A1

## 5 Beschreibung

Titel

Verfahren zur sicheren Zerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien

## 10 Stand der Technik

Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Ionen-Polymer-Batterien werden derzeit nach Beendigung ihrer Betriebszeit (auch als EOL für 'end of life' bezeichnet) entsprechend bekannter Recycling-Prozesse entsorgt, wobei wertvolle Elemente wie beispielsweise Kobalt und Nickel wieder gewonnen werden können. Ein bekanntes Beispiel für ein Entsorgungs- und Recyclingkonzept von Lithium-Ionen-Batterien ist das Schmelzverfahren (VAL'ES<sup>TM</sup>) der Firma Umicore. Bei diesem Verfahren werden im großtechnischen Maßstab Lithium-Ionen- oder Lithium-Ionen-Polymer-Zellen beispielsweise von Handys oder Laptops der Entsorgung zugeführt und als Einzelzellen oder assemblierte Einheiten bei sehr hohen Temperaturen eingeschmolzen bzw. verbrannt.

Allerdings sind die bekannten Verfahren derzeit für das Recycling von Lithium-Ionen-Systemen auf Lithium-Ionen-Zellen oder -Module ausgelegt, die aus dem Consumer-Markt kommen. Hierbei handelt es sich um kommerziell etablierte Produkte wie Lithium-Ionen-Wickel-Zellen im Hardcase oder im Softpack sowie Lithium-Ionen-Stapelzellen im Softpack. Als Softpacks oder Pouch-Zellen werden Zelleinheiten bezeichnet, die mit einer Aluminium-Verbundfolie verpackt sind; auch die Bezeichnung Lithium-Ionen-Polymer-Zellen wird dafür verwendet. Die nominalen Kapazitäten der zugrunde liegende Lithium-Ionen- bzw. Lithium-Ionen-Polymer-Einzel-Zellen, die heutzutage mit solchen Prozessen großtechnisch recycelt werden, liegen typischerweise zwischen 0,1Ah und 3 Ah.

Für Lithium-Ionen-Batterien, deren Applikation im Automobilbereich liegt, können diese beschriebenen Recycling-Verfahren derzeit nicht angewandt werden, da ihr Volumen, Gewicht und nominale Kapazitäten zu groß für die bestehenden Anlagenkonzepte sind. Nominale Kapazitäten von Lithium-Ionen-Einzel-Zellen für

PKWs oder LKWs liegen im Bereich von 3 - 300Ah und typischerweise zwischen 4 und 80 Ah. Lithium-Ionen-Zellen, -Module oder -Batterien mit solch hohen nominalen Kapazitäten können mit den derzeitigen grosstechnischen Recycling-Konzepten nicht vernichtet und recycelt werden.

5

Ein weiterer Mangel ist die Tatsache, dass Lithium-Ionen-Batterien, insbesondere Lithium-Ionen-Batterien mit einer nominalen Kapazität von mindestens 3Ah, in einem undefinierten Zustand überhaupt nicht transportiert werden dürfen und somit einem dezentralen Recycling-System gar nicht ohne weiteres zugeführt werden können. Neben den fehlenden Rohstoffen, die dann nicht wiedergewonnen werden können, verbleibt zudem noch ein großes Sicherheitsrisiko auf dem Werksgelände des Zellherstellers, des Assemblierers oder auch in den Räumlichkeiten des Testers (insbesondere nach sogenannten Abuse-Tests im vollgeladenen Zustand, in der Regel grösser oder gleich 4,2V). Beispiele für relevante Batterietests sind so genannte Droptests, bei denen Zellen bei 4,25V Betriebsspannung eine Distanz von ca. 1,5m senkrecht herunter fallen oder gemäß dem so genannte Ofentest nach UL (Lagerung bei 130°C; 4.2V Betriebsspannung für 10 Minuten (UL 1642)). Selbst wenn die Zellen den Test gemäß Test-Vorschrift bestehen, zeigt sich in der Praxis jedoch, dass diese getesteten Zellen während einer anschließenden Lagerung, beispielsweise auf einem Werks- oder Testgelände, sich noch nach Tagen oder Wochen spontan entzünden können. Dies stellt ein sehr großes Gefährdungspotential dar.

15

20

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es einen oder mehrere Nachteile des Standes der Technik zu vermindern oder zu vermeiden. Insbesondere ist es Aufgabe der Erfindung ein Verfahren bereitzustellen mit dem Batterien sicher für die Entsorgung vorbereitet werden können.

30

#### Offenbarung der Erfindung

Die Aufgabe wird gelöst durch Bereitstellung eines Verfahrens zur sicheren Zerkleinerung von Batterien, umfassend die Schritte:

a) Bereitstellen einer oder mehrerer zu zerkleinernder Batterien; und

b) mechanische Zerkleinerung der bereitgestellten Batterien, wobei der Shredder-Prozess stattfindet in Anwesenheit von:

- i) mindestens einem Metallbrandschutzmittel, welches geeignet ist einen Brand der Batterien zu unterdrücken oder zu vermindern; und von
- 5 ii) mindestens einem Bindemittel, welches geeignet ist Säuren und/oder Basen zu binden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es Batterien, insbesondere höher kapazitive Lithium-Ionen-Batterien mit einer nominalen Kapazität von typischerweise größer 3Ah pro Zelle, sicher zu vernichten und die freigesetzten Energiemengen sowie gefährlichen Batterie- und auftretende Prozessstoffe kontrolliert und ohne Gefahr für Mensch und Umwelt zu binden und zu eliminieren.

Überraschenderweise zeigt sich, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren Batterien, insbesondere Lithium-Ionen-Batterien mit nominalen Kapazitäten von mindestens 3Ah, gefahrlos und kontrolliert zerkleinert werden können. Anschließend können diese Bestandteile einem eigentlichen Recycling-Prozess zugeführt werden, z.B. dem VAL'ES<sup>TM</sup>-Verfahren der Firma Umicore, da die Materialien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kompatibel zum eigentlichen großindustriellen Recycling-Prozess sind. Bei einem erfindungsgemäßen mechanischen Zerkleinerungsprozess an hochkapazitiven Zellen, Modulen und Batterien wird erfindungsgemäß in Anwesenheit von bekannten Brandschutzmitteln das Batteriematerial mechanisch zerkleinert. Völlig unerwartet läuft die Vernichtung der Batterie auch im vollgeladenen Zustand moderat ab. Die Anwesenheit von Metallbrandschutzmitteln ermöglicht es, dass Brandstellen lokal abgedeckt werden und nicht noch in weiterem Maße andere Zellen der Gesamtbatterie oder umliegender Batterien in einen „Thermal Runaway“ treiben. Das Bindemittel bindet entstandene Säure- und/oder Basenbestandteile, im Fall von Lithium-Ionen-Batterien insbesondere von entstandener Flusssäure (HF) unter Entstehung von vorzugsweise Kalziumfluorid (CaF<sub>2</sub>). Bei Lithium-Ionen-Batterien entsteht Flusssäure, die hoch toxische und korrosive Eigenschaften hat, durch Hydrolyse bzw. thermische Zersetzung des Leitsalzes Lithium-Hexa-Fluoro-Phosphat (LiPF<sub>6</sub>). Die so zerkleinerten und behandelten Materialien können in einem Wasserbad, das durch die Anwesenheit von Bindemitteln, wie Kaliumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>), leicht basisch ist, aufgefangen werden, um weitere Flusssäure (HF), die eventuell noch anwesend ist, unter Bildung von CaF<sub>2</sub> zu binden. Durch das wässrige Me-

5 dium werden auch Reste an lithiiertem Graphit hydrolysiert; es entstehen Lithium-Salze wie Lithium-Hydroxid (LiOH). Die hydrolysierten Materialien können abgefiltert, luftgetrocknet und einem anschließenden Recyclingprozess zugeführt werden. Somit wird ein Verfahren bereitgestellt, mit welchem sich ggf. vor Ort hochkapazitive Lithium-Ionen-Batterien sicher zerkleinern und transportfähig machen lassen, um dann einer geeigneten, entfernt gelegenen, zentralen Recyclinganlage zugeführt zu werden.

10 In einem ersten Schritt werden eine oder mehrere Batterien bereit gestellt, die sicher zerkleinert werden sollen. Dabei können sowohl Batterien ausschließlich eines Typs, als auch Mischungen von Batterien unterschiedlicher Typen, Bauweisen und nominaler Kapazitäten gemeinsam zerkleinert werden. Einzelne, mehrere oder alle Batterien können sich dabei sowohl in voll geladenem, teilgeladenem und/oder ungeladenem Zustand befinden. Dabei können eine, mehrere oder alle  
15 Batterien intakt, in voll assemblierten Zustand, teilassembliert und/oder in undefiniertem Zustand befinden. Dabei umfasst ein undefinierter Zustand insbesondere solche Batteriezustände nach Umwelttests, Abuse- und/oder Missuse-Tests, havarierte Batterien und auch solche Batteriezustände, die bei Unfällen entstehen können.

20 Im erfindungsgemäßen Verfahren können grundsätzlich Batterien jeden Typs und jeder Bauart zerkleinert werden. Unter dem Begriff „Batterie“ werden hier elektrochemische Energiespeicher verstanden, insbesondere Batterien oder Akkumulatoren aller gebräuchlichen Akkumulortechnologien sein. Es können Batterien oder Akkumulatoren vom Typ Pb – Bleiakku, NiCd - Nickel-Cadmium-Akku, NiH<sub>2</sub> - Nickel-Wasserstoff-Akkumulator, NiMH - Nickel-Metallhydrid-Akkumulator, Li-Ion - Lithium-Ionen-Akku, LiPo - Lithium-Polymer-Akku, LiFe - Lithium-Metall-Akku, Li-Mn - Lithium-Mangan-Akku, LiFePO<sub>4</sub> - Lithium-Eisen-Phosphat-Akkumulator, LiTi - Lithium-Titanat-Akku, RAM - Rechargeable Alkaline  
25 Manganese, Ni-Fe - Nickel-Eisen-Akku, Na/NiCl - Natrium-Nickelchlorid-Hochtemperaturbatterie, SCiB - Super Charge Ion Battery, Silber-Zink-Akku, Silikon-Akku, Vanadium-Redox-Akkumulator und/oder Zink-Brom-Akku verwendet werden. Insbesondere können Batterien vom Typ der Blei/Säure-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid- und/oder Natrium/Natriumnickelchlorid-Batterie eingesetzt  
30 werden. Besonders bevorzugt werden Batterien vom Typ der Lithium-Ionen-Batterie verwendet. Der Begriff „Batterie“ wird dabei sowohl für einzelne Zellen, als

35

auch für Module aus mehreren Zellen, als auch für komplexere Architekturen umfassend mehrere Zellen und/oder Module verwendet.

5 Bevorzugt werden hochkapazitive Batterien eingesetzt mit einer nominalen Kapazität von mindestens 3Ah. Besonders bevorzugt von 3Ah bis 300Ah, insbesondere von 4Ah bis 80Ah. Nominale Kapazitäten von Lithium-Ionen-Einzelzellen für PKWs oder LKWs liegen im Bereich von 3 - 300Ah und typischerweise zwischen 4 und 80 Ah. Dabei können sich die angegebenen nominalen Kapazitätswerte entweder auf die ganze intakte Batterie beziehen oder auf eine einzelne Zelle einer Batterie.

10 Bevorzugt sind die bereitgestellten Batterien teilweise oder ausschliesslich Lithium-Ionen- und/oder Lithium-Ionen-Polymer-Zellen, -Module und/oder -Batterien mit einer nominalen Kapazität von mindestens 3Ah pro Zelle.

15 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die bereitgestellten Batterien einer mechanischen Zerkleinerung unterzogen. Dies kann beispielsweise ein Shredderprozess sein. Dazu kann ein Shredder eingesetzt werden. Ein Shredder ist ein mechanisches Gerät zum Zerkleinern von unterschiedlichsten Materialien, für die Zwecke der Erfindung ist der Shredder so ausgelegt, dass er in der Lage ist ohne wesentliche Beeinträchtigung eine Mehrzahl von Batterien zu zerkleinern. Dem Prinzip des Schredderns liegt der Betrieb eines Mahlwerks zugrunde, welches beispielsweise durch entsprechend dimensionierte Elektro- oder Verbrennungsmotoren angetrieben werden kann. Das Mahlwerk kann beispielsweise aus einem durch versetzt angebrachte Walzen aufgebauten Getriebe bestehen. Wird 20 eine Batterie in den Schredder gegeben, wird diese durch Zerreiben, Zermahlen, Zerreißen oder Zerschneiden in kleine Bestandteile aufgelöst. Dem Fachmann sind Shredder in verschiedensten Ausführungsformen, -größen und -dimensionen bekannt, sodass der Fachmann keine Schwierigkeiten hat für ausgewählte Batterien einen geeigneten Shredder zu wählen oder anzupassen.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die bereitgestellten Batterien einer mechanischen Zerkleinerung unterzogen. Dies kann beispielsweise in einem Laserschneidprozess geschehen. Dazu kann ein Laserschneider bekannter Bauart eingesetzt werden, wie er bereits in vielen industriellen Anwendungen zum

35

Schneiden von metallischen und/oder nichtmetallischen Werkstoffen Verwendung findet. Ein Laserschneider ist ein mechanisches Gerät zum Zerkleinern von unterschiedlichsten Materialien, für die Zwecke der Erfindung ist der Laserschneider so ausgelegt, dass er in der Lage ist ohne wesentliche Beeinträchtigung eine Mehrzahl von Batterien zu zerkleinern. Geeignete Laserschneidprozesse und Anordnungen sind dem Fachmann bekannt und ohne Schwierigkeiten für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbar und/oder adaptierbar.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die bereitgestellten Batterien einer mechanischen Zerkleinerung unterzogen. Dies kann beispielsweise ein Wasserschneidprozess sein. Dazu kann eine Wasserschneidemaschine eingesetzt werden. Eine Wasserstrahlschneidemaschine ist eine Werkzeugmaschine die sich zum Trennen von Materialien eines Hochdruckwasserstrahles bedient. Dabei trennt der Hochdruckwasserstrahl das zu bearbeitende Material. Dieser Hochdruckwasserstrahl kann einen Druck von 6000 bar oder mehr aufweisen und es können Austrittsgeschwindigkeiten von ca. 1000 m/s oder mehr erreicht werden. Beim Reinwasserschneiden wird im Wesentlichen die Strahlenergie des Wassers ausgenutzt. Dies ermöglicht eine Schneidleistung bei der der Schnittpalt sehr eng sein und lediglich 0,1 mm betragen kann. Zur Strahlbündelung können Polymere zugesetzt werden. Zur Erhöhung der Schneidleistung kann dem Strahl ein Schneidmittel, ein sogenanntes Abrasiv, zugesetzt werden. Durch die Beimengung eines solchen Abrasivs (wie z. B. Granat, Aluminiumoxid oder Korund) ist es möglich, härtere Materialien noch effektiver zu trennen, die mit einem reinem Wasserstrahl nicht trennbar sind, oder deren Bearbeitung mit Purwasser nicht wirtschaftlich ist, bzw. wo eine höhere Schnittqualität verlangt wird. Um mit einem Abrasiv schneiden zu können, verfügt die Wasserstrahlanlage über einen Schneidkopf, der im wesentlichen aus drei Komponenten besteht: einer Reinwasserdüse, einer Abrasiv-Mischkammer und einer Abrasivfokussierdüse bzw. einem Fokussierrohr. Zuerst wird durch die Reinwasserdüse das hochkomprimierte Wasser zu einem Strahl bevorzugt von etwa 0,25–0,4 mm (düsenabhängig) geformt. Dieser Strahl schießt durch die Mischkammer mit einer hohen Geschwindigkeit, z.B. mit bis zu 1000 m/s, und erzeugt somit ein Vakuum im Schneidkopf. Durch eine kleine Öffnung im Schneidkopf kann jetzt Abrasivmittel in die Mischkammer gesaugt und mit dem Wasserstrahl vermischt werden. Das Wasser-Abrasiv-Gemisch wird dann fokussiert und tritt mit einem vorher festgelegten Durchmesser aus. Das Abrasivmittel kann auch CNC-gesteuert dosiert

und dem Schneidkopf zugeführt werden, entweder mit Luft als Träger, oder in einer Emulsion.

5 Ein großer Vorteil bei der mechanischen Zerkleinerung mittels eines Wasserschnaideprozesses besteht darin, dass sich das Schneidgut nicht nennenswert erwärmt. Auch ein Schneiden unter Wasser, etwa durch Erhöhung des Wasserspiegels im Strahlfänger und/oder durch Umgebung der Düse mit einer Wasserglocke, ist möglich.

10 Die erfindungsgemäße mechanischen Zerkleinerung mittels eines Wasserschnaideprozesses erlaubt das Zerschneiden von allen Zell-Komponenten in einem komplexen Lithium-Ionen-System. Beispielsweise 5 mm starker Edelstahl, welches häufig als Aussen-Gehäuse der assemblierten Li-Ionen-Batterie eingesetzt wird kann damit zertrennt werden. Weitere Beispiele sind das Zertrennen  
15 anderer Bestandteile, insbesondere des Zell-Gehäuses, welches beispielsweise aus 2 mm starken Aluminiumblechen bestehen kann. Weiterhin können problemlos Elektroden und metallische Kollektorfolien getrennt werden; die Dicke von den gängigen Aluminium- und Kupfer-Kollektorfolien liegen in der Regel bei 8 - 20µm, bevorzugt zwischen 10 und 15µm.

20 Der Einsatz eines Wasserschnaideprozesses hat weitere Vorteile. Die Temperatur der Batterie, insbesondere der Lithium-Ionen-Batterie wird durch den Schneidevorgang mittels Wasserstrahl nicht relevant erhöht. Das ist insbesondere bei einer Zerstörung von hochgeladenen Lithium-Ionen-Batterien vorteilhaft, weil keine weiteren Sekundär-  
25 energien auftreten, die die Batterie oder umliegende Batterien unkontrolliert weiter in ein thermisches Durchgehen treiben (im englischen als „thermal runaway“ bezeichnet: darunter versteht man bei Lithium-Ionen-Akkumulatoren Vorgänge wie zum Beispiel lokal entstandene innere Kurzschlüsse, zum Beispiel Einstiche mit metallischen Gegenständen (z. Bsp. Skalpelle), die betroffene Stellen soweit aufheizen, dass diese in Mit-  
30 leidenschaft gezogen werden). In der Praxis beobachtet man dann eine Zerstörung des Separators und es kommt zur Erhöhung des Kurzschlussstromes und der Erwärmung und die Vorgänge schaukeln sich auf und die gespeicherte Energie wird schlagartig frei. Dabei kann es auch zu einer heftigen Explosion kommen. Ein weiterer Vorteil ist die Tatsache, dass Gefügeveränderungen an den Schnittkanten weitgehend ausge-

geschlossen werden. Dies ist sehr wichtig, wenn man in der Lithium-Ionen-Zelle den Verbund aus positiver Elektrode, Separator und negativer Elektrode durchtrennt; etwaige Schnittgrade können hohe innere Kurzschlüsse und damit hohe Kurzschlussströme herbeiführen, die wiederum für die Batterie kritisch sein können und gerade in der Phase der Zerkleinerung Explosionen herbeiführen können. Auch das Wasser als trennendes Medium hat große Vorteile gegenüber den herkömmlichen auf Metall-Basis trennenden Werkstücken, weil es im Lithium-Ionen-Akkumulator keine inneren Kurzschlüsse verursacht. Gerade Metalle, die während dem Zerkleinern auf Lithium-Ionen-Batterien einwirken, bewirken unkontrollierbare innere Kurzschlüsse, die zur starken Erwärmung oder sogar zu Explosionen führen können. Zudem sind diese Metalle während dem Zerstörungsvorgang ggf. stark ätzenden und korrosiven Säuren, wie beispielsweise Flusssäure (HF), ausgesetzt. Sollte dennoch während dem Wasserstrahlschneiden ein „Thermal Runaway“ auftreten, findet eine in-situ Kühlung durch das umgebende Wasser statt.

Erfindungsgemäß findet der Zerkleinerungsprozess in Anwesenheit mindestens eines Metallbrandschutzmittels statt. Das Metallbrandschutzmittel ist dabei derart ausgewählt, dass es einen Brand der zu zerkleinernden Batterien vermeiden, unterdrücken, vermindern oder löschen kann. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass das Metallbrandschutzmittel dazu führt, dass die Menge an zur Verfügung stehendem Oxidationsmittel beeinflusst wird oder dass die entstandene Energie, insbesondere thermische Energie, vom Metallbrandschutzmittel absorbiert wird, bevor dadurch weitere Batterien oder Batteriebestandteile in den Brand miteinbezogen werden. Die Wahl der Metallbrandschutzmittels kann dabei von der Art und Zusammensetzung der zu zerkleinernden Batterien abhängen. Bevorzugt kann das mindestens eine Metallbrandschutzmittel Wasser, Natriumchlorid (NaCl) und/oder Quarzsand (SiO<sub>2</sub>) umfassen oder daraus bestehen. Wird zur mechanischen Zerkleinerung der Batterien ein Wasserschneideprozess eingesetzt, so kann bereits das Wasser des Wasserschneiders gleichzeitig auch das Metallbrandschutzmittel im Sinne der Erfindung darstellen. Auch im Zerkleinerungsraum vorhandenes Wasser kann erfindungsgemäß als das mindestens eine Metallbrandschutzmittel dienen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren findet der mechanische Zerkleinerungsprozess zusätzlich unter Anwesenheit mindestens eines Bindemittels statt, welches geeignet ist Säuren und/oder Basen zu binden. Je nach aufzuarbeitendem Batteriematerial werden bei der Zerkleinerung unterschiedliche Säuren und/oder Basen freigesetzt oder können als Reaktionsprodukt entstehen, wenn vorher getrennte Bestandteile der Batterien nun in Kontakt treten. Daher kann die Auswahl des oder der Bindemittel davon abhängen, welche Batterietypen zerkleinert werden sollen. Insbesondere bei der Aufbereitung von Lithium-Ionen-Batterien kann das Bindemittel basisch und geeignet sein Säuren, insbesondere Flusssäure, zu binden. Es können Bindemittel verwendet werden, die geeignet sind Fluor zu binden, sogenannte Fluor-Fänger. Geeignete Bindemittel oder Säureregulatoren sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt kann das mindestens eine Bindemittel Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ), Kalziumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) und/oder Kaliumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) umfassen oder daraus bestehen.

Es können auch mehr als ein Bindemittel jeweils einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden. Das Bindemittel, die Bindemittel oder das Bindemittelgemisch können jeweils unabhängig voneinander in fester, flüssiger und/oder gasförmiger Form eingesetzt werden.

Die Menge an Metallbrandschutzmittel und/oder Bindemittel, die bei einem erfindungsgemäßen mechanischen Zerkleinerungsprozess eingesetzt werden, hängen nicht nur von der Wahl des Metallbrandschutzmittels bzw. des Bindemittels ab, sondern können von Volumen und Beschaffenheit des Zerkleinerungsraums und von der Menge, Gewicht, Kapazität, Art und Zusammensetzung der zu zerkleinernden Batterien mitbestimmt werden. So kann es notwendig sein, für einen bestimmungsgemäßen Betrieb einer bestimmten Vorrichtung zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Abhängigkeit von Gewicht und Kapazität der zu zerkleinernden Batterien die erforderlichen Mengen und/oder Arten an Metallbrandschutzmittel und/oder Bindemittel zunächst in einem Testlauf zu bestimmen. Der Fachmann stößt bei dieser Bestimmung auf keine Schwierigkeiten, da ihm die Parameter und Möglichkeiten der Einflussnahme bekannt und für ihn ohne weiteres kontrollierbar sind. Die Bestimmung der erforderlichen Mengen an Metallbrandschutzmittel und Bindemittel liegen somit im Bereich von Routineexperimenten, die der Fachmann vor dem Hintergrund seines Fachwissens ohne weitere Anleitung selbständig ausführt.

5 Solide Metallbrandschutzmittel und/oder Bindemittel werden bevorzugt als feinkörniges, mindestens vorwiegend festes Material eingesetzt. Besonders bevorzugt als Material mit einem  $d_{50}$ -Wert von nicht mehr als  $5\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt mit einem  $d_{50}$ -Wert von nicht mehr als  $3\mu\text{m}$ . Enthält das Metallbrandschutzmittel NaCl und/oder Quarzsand, so wird das Material bevorzugt in einer Körnung mit einem  $d_{50}$ -Wert von  $2\mu\text{m} \pm 0,5$  eingesetzt. Enthält das Bindemittel Kalziumoxid und/oder Kaliumhydroxid, so wird das Mittel in einer Körnung mit einem  $d_{50}$ -Wert von  $1\mu\text{m} \pm 0,25$  eingesetzt.

10

Es können auch flüssige Brandschutzmittel verwendet werden.

15 Um unerwünschte Reaktionen, insbesondere Oxidationen, soweit als möglich zu vermeiden, kann der Zerkleinerungsprozess ganz oder teilweise unter einer Atmosphäre mit einem Inertgas oder einem Inertgasgemisch durchgeführt werden, die, insbesondere mit Batteriebestandteilen, wenig reaktiv ist. Bevorzugt wird der mechanische Zerkleinerungsprozess ganz oder teilweise unter einer Atmosphäre mit einem Anteil an einem Inertgas oder einem Inertgasgemisch von mehr als 30% durchgeführt, bevorzugt mehr als 60%, besonders bevorzugt mehr als 90%.  
20 Dem Fachmann sind geeignete Inertgase oder Mischungen von Inertgasen bekannt. Bevorzugt kann die Inertgasatmosphäre Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und/oder Argon (Ar) enthalten oder daraus bestehen.

25 Teile der Reaktionen, die beim Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens ablaufen sind exotherm, so dass die Temperatur während des mechanischen Zerkleinerungsprozesses zunimmt. Daher kann es sinnvoll sein, den mechanischen Zerkleinerungsprozess ganz oder teilweise gekühlt ablaufen zu lassen. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass der Zerkleinerungsraum doppelwandig ausgestaltet ist und zwischen den beiden Wänden ein Kühlmedium  
30 vorhanden ist. Alternativ oder zusätzlich kann der Raum zur Ausführung des Zerkleinerungsprozesses ein Kühlmittel enthalten. Dieses kann beispielsweise vor und/oder während des Zerkleinerungsprozesses zugegeben werden. Beispielsweise können die Gase der Atmosphäre unter der der Shredderprozess abläuft gekühlt vorliegen oder fortlaufend gekühlt werden. Es ist aber auch möglich die  
35 zu zerkleinernden Batterien vorzukühlen und dann erst nach Erreichen einer vorher festgelegten niedrigen Temperatur dem erfindungsgemäßen Verfahren zuzu-

führen. Alternativ können die zu zerkleinernden Batterien vor, nach und/oder während des Zerkleinerungsverfahrens mit Kühlmedium versetzt oder vermischt werden. Voraussetzung dafür ist, dass das verwendete Kühlmedium im Wesentlichen inert ist bzgl. der Batteriebestandteile und der Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens. Das Kühlmittel kann aus einer einzigen Substanz oder Verbindung bestehen oder eine Mischung von verschiedenen Substanzen oder Verbindungen aufweisen. Beispielsweise kann zur Kühlung Wasser, flüssiger Stickstoff und/oder Trockeneis eingesetzt werden.

Um eine besonders vorteilhafte Umgebung für den mechanischen Zerkleinerungsprozess zu schaffen, kann der Zerkleinerungsprozess ganz oder teilweise unter Wasser durchgeführt werden. Dies hat den Vorteil, dass das Wasser sowohl als Medium mit nicht unerheblicher eigener Wärmekapazität (und damit als das mindestens eine Metallbrandschutzmittel im Sinne der Erfindung), sowie als Wärmeleiter zu einem weiteren Kühlmedium fungieren kann, als auch als Lösungsmittel für das mindestens eine Bindemittel und gegebenenfalls für weitere Metallbrandschutzmittel. Dadurch wird die Bereitstellung von kontrollierten Reaktionsbedingungen an möglichst vielen Oberflächen der zu zerkleinernden bzw. der bereits ganz oder teilweise zerkleinerten Batterien erleichtert, da das Metallbrandschutzmittel und das Bindemittel in genau definierten Konzentrationen gelöst und gleichmäßig verteilt im Zerkleinerungsraum vorliegen. In dem wässrigen Milieu wird, im Fall von Lithium-Ionen-Batterien, lithiiertes Graphit hydrolysiert. Es entstehen dabei Lithiumsalze wie beispielsweise Lithium-Hydroxid (LiOH).

Das erfindungsgemäße Verfahren kann weitere Schritte aufweisen, die sich an den mechanischen Zerkleinerungsprozess anschließen.

In einem ersten weiteren Schritt werden die zerkleinerten Materialien in ein Wasserbad überführt bzw. darin aufgefangen. Dieses Wasserbad enthält ein Bindemittel, welches dieselben Eigenschaften aufweisen kann, wie das Bindemittel welches während des mechanischen Zerkleinerungsprozesses zum Einsatz kommt. Dabei muss in einer Ausführungsform des Verfahrens während des Zerkleinerungsprozesses und im anschließenden Wasserbad nicht das gleiche Bindemittel verwendet werden. Es können in beiden Schritten unterschiedliche Bindemittel eingesetzt werden. Bevorzugte Bindemittel sind bereits oben für den mechanischen Zerkleinerungsprozess beschrieben.

An das Wasserbad kann sich ein weiterer zusätzlicher Verfahrensschritt anschließen. In diesem zweiten zusätzlichen Schritt wird der gegebenenfalls hydrolysierte Austrag des mechanischen Zerkleinerungsprozesses abfiltriert. Sinn und Zweck dieses Schrittes ist es, die unlöslichen Bestandteile des Austrags des Zerkleinerungsprozesses von den flüssigen Bestandteilen zu trennen. Gegebenfalls können diese Fraktionen dann einzeln weiteren Verwertungsschritten und/oder einem Recyclingprozess zugeführt werden. Geeignete Filterlösungen sind dem Fachmann bekannt. Gegebenfalls kann das Filtrat anschließend getrocknet werden. Dieser Trocknungsschritt reduziert z.B. das Gewicht des Filtrats, was insbesondere dann von Vorteil ist, wenn das Filtrat gelagert und/oder über längere Strecken transportiert werden muss, bevor es einer weiteren Verwertung zugeführt wird.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zum Recycling von Batterien, bevorzugt von Lithium-Ionen-Batterien mit einer nominalen Kapazität von mindestens 3Ah. Bei diesem Verfahren werden die Batterien zunächst nach einem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren zerkleinert und anschließend einem Recycling-Prozess zugeführt. Unter einem Recycling-Prozess oder Recyclingverfahren wird dabei ein Prozess oder Verfahren verstanden, bei dem mindestens ein Rohstoff, der in den zerkleinerten Batterien enthalten ist isoliert und einer weiteren Verwendung zugeführt wird. Ein Beispiel für einen solchen Recycling-Prozess ist das VAL'ES<sup>TM</sup>-Verfahren der Firma Umicore, welches in der Patentschrift EP1 589 121 B1 beschreiben ist. Andere alternative oder zusätzliche Recycling-Prozesse sind dem Fachmann bekannt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf eine Vorrichtung zur Ausführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur sicheren Zerkleinerung von Batterien. Dazu weist die Vorrichtung Mittel auf zur Durchführung des erfindungsgemäßen Zerkleinerungsverfahrens. Das offenbarte erfindungsgemäße Verfahren lässt sich durch dem Fachmann bekannte Mittel umsetzen. Erfolgt die mechanische Zerkleinerung mindestens teilweise durch einen Shredderprozess, so kann als Basis ein Shredder nach bekannter Bauart dienen. Erfolgt die mechanische Zerkleinerung mindestens teilweise durch einen Laserschneideprozess, so kann als Basis ein Laserschneider bekannter Bauart eingesetzt werden. Erfolgt die mechanische Zerkleinerung mindestens teilweise durch einen Wasserschneidepro-

5 zess, so kann ein Wasserschneider nach bekannter Bauart als Basis dienen. Mittel zur Zu- und Ableitung des Metallbrandschutzmittels bzw. des Bindemittels sowie geeignete Ausgestaltungen des Zerkleinerungsraums sind entweder bekannt oder liegen im Bereich von Routinetätigkeiten des verfahrenstechnisch bzw. maschinenbaulich vorgebildeten Fachmanns.

10 Zur Steuerung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Vorrichtung eine sogenannten CNC-Steuerung (CNC steht für Computerized Numerical Control) aufweisen. Es ist möglich die CNC-Steuerung der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einem konstruktiven CAD-Programm (CAD steht für Computer Aided Design) des jeweiligen Lithium-Ionen-Systems zu korrelieren, um besonders unkritisch eine Zerkleinerung zu erreichen und dementsprechend an unkritischen Positionen im Pack anzusetzen. CNC-Steuerungen sind sehr präzise und insbesondere in einer Serienproduktion ist es nicht nötig viel Personal an der Anlage selbst einzusetzen. Dies minimiert die Gefährdung des Menschen und erhöht die Akzeptanz solcher Anlagen für die sehr gefährlichen Lithium-Ionen-Batterie-Zerkleinerungsvorgänge.

15

## 5 Ansprüche

1. Verfahren zur sicheren Zerkleinerung von Batterien, umfassend die Schritte:
  - a) Bereitstellen einer oder mehrerer zu zerkleinernder Batterien; und
  - b) mechanische Zerkleinerung der bereitgestellten Batterien, wobei der Zerkleinerungsprozess stattfindet in Anwesenheit von:
    - i) mindestens einem Metallbrandschutzmittel, welches geeignet ist einen Brand der Batterien zu unterdrücken oder zu vermindern; und von
    - ii) mindestens einem Bindemittel, welches geeignet ist Säuren und/oder Basen zu binden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die bereitgestellten Batterien teilweise oder ausschliesslich Lithium-Ionen- und/oder Lithium-Ionen-Polymer-Zellen, -Module und/oder -Batterien mit einer nominalen Kapazität von mindestens 3Ah pro Zelle umfassen.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Metallbrandschutzmittel Wasser, Natriumchlorid und/oder Quarzsand umfasst oder daraus besteht.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Bindemittel Kalziumoxid, Kalziumchlorid und/oder Kaliumhydroxid umfasst oder daraus besteht.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zerkleinerungsprozess teilweise oder ganz unter einer Atmosphäre mit einem Anteil an einem Inertgas oder einem Inertgasgemisch von mehr als 30% durchgeführt wird, bevorzugt mehr als 60%, besonders bevorzugt mehr als 90%.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Inertgasatmosphäre Stickstoff und/oder Argon umfasst oder daraus besteht.

- 5
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zerkleinerungsprozess teilweise oder ganz gekühlt durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass zur Kühlung Wasser, flüssiger Stickstoff und/oder Trockeneis eingesetzt wird.
- 10
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zerkleinerungsprozess ganz oder teilweise unter Wasser durchgeführt wird.
- 15
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend den zusätzlichen Schritt  
c) Auffangen der zerkleinerten Materialien in einem Wasserbad enthaltend mindestens ein Bindemittel, welches geeignet ist Säuren und/oder Basen zu binden.
- 20
11. Verfahren nach Anspruch 10, umfassend die zusätzlichen Schritte  
d) Abfilterung des Austrags des Zerkleinerungsprozesses; und  
e) gegebenenfalls Trocknung des Filtrats.
- 25
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der mechanischen Zerkleinerung ein Wasserschneideprozess, ein Laserschneideprozess und/oder ein Shredderprozess zum Einsatz kommt.
- 30
13. Verfahren zum Recycling von Batterien, bevorzugt von Lithium-Ionen- und/oder Lithium-Ionen-Polymer-Zellen, -Module und/oder -Batterien, umfassend die Schritte:  
- Zerkleinerung der Batterien nach einem der Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12; und  
- Zuführung der zerkleinerten Batterien zu einem Recycling-Prozess.
- 35
14. Vorrichtung umfassend Mittel zur Durchführung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung Mittel zur Ausführung eines Wasserschneideprozesses, eines Laserschneideprozesses und/oder eines Shredderprozesses aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/058716

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                      |
| INV.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | H01M6/52<br>B09B3/00                                                                                                                                                                                                           | H01M10/54<br>C22B7/00                                                |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | A62D1/00                                                                                                                                                                                                                       | B02C19/00                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                | B02C23/00                                                            |
| ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                      |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                      |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                      |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01M A62D B02C B09B C22B                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                      |
| 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)<br>EPO-Internal                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                      |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                      |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                             | Relevant to claim No.                                                |
| X<br><br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | US 5 303 872 A (MILEWITS MARVIN [US] ET AL) 19 April 1994 (1994-04-19)<br><br>column 2, line 15 - line 32<br>column 3, line 64 - column 4, line 13<br>column 5, lines 30-44<br>column 6, lines 40-44; claim 4<br>-----<br>-/-- | 1-3,<br>7-10,12,<br>14,15<br>4-6,11,<br>13                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                      |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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.<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                      |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>17 August 2010                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                | Date of mailing of the international search report<br><br>24/08/2010 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040.<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                | Authorized officer<br><br>Maxisch, Thomas                            |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/058716

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                       |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
| X                                                    | <p>EP 1 041 659 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 4 October 2000 (2000-10-04)</p> <p>paragraph [0094]<br/> paragraph [0074]<br/> paragraph [0077]<br/> paragraph [0080]<br/> paragraph [0085]<br/> paragraph [0090]<br/> paragraph [0143] - paragraph [0149]<br/> paragraph [0119] - paragraph [0122]<br/> paragraph [0128]; figures 1-27</p> <p>-----</p> | 1-15                  |
| X                                                    | <p>EP 0 613 198 A1 (CANON KK [JP])<br/> 31 August 1994 (1994-08-31)<br/> page 4, left-hand column, line 18 - page<br/> 5, left-hand column, line 17<br/> page 7, left-hand column, lines 10-42;<br/> figures 1,2</p> <p>-----</p>                                                                                                                           | 1-15                  |
| X                                                    | <p>WO 02/23651 A1 (AVESTOR [CA]; CARDARELLI<br/> FRANCOIS [CA]; DUBE JONATHAN [CA])<br/> 21 March 2002 (2002-03-21)<br/> page 8, line 21 - page 10, line 11</p> <p>-----</p>                                                                                                                                                                                | 1-15                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/058716

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date                                                                                                                          |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 5303872                                | A                   | 19-04-1994                 | NONE                                                                                                                                         |
| EP 1041659                                | A1                  | 04-10-2000                 | CA 2311792 A1 06-04-2000<br>WO 0019557 A1 06-04-2000<br>JP 3495707 B2 09-02-2004<br>US 6524737 B1 25-02-2003                                 |
| EP 0613198                                | A1                  | 31-08-1994                 | DE 69420438 D1 14-10-1999<br>DE 69420438 T2 13-04-2000<br>JP 2721467 B2 04-03-1998<br>JP 6251805 A 09-09-1994<br>US 5491037 A 13-02-1996     |
| WO 0223651                                | A1                  | 21-03-2002                 | AU 9155501 A 26-03-2002<br>CA 2319285 A1 13-03-2002<br>EP 1269554 A1 02-01-2003<br>JP 2004508694 T 18-03-2004<br>US 2004028585 A1 12-02-2004 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/058716

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                           |                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                           |                                                                   |
| INV.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | H01M6/52<br>B09B3/00                                                                                                                                      | H01M10/54<br>C22B7/00                                             |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | A62D1/00                                                                                                                                                  | B02C19/00<br>B02C23/00                                            |
| ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                           |                                                                   |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                           |                                                                   |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                           |                                                                   |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )<br>H01M A62D B02C B09B C22B                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                           |                                                                   |
| 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)<br>EPO-Internal                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                           |                                                                   |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                           |                                                                   |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                        | Betr. Anspruch Nr.                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | US 5 303 872 A (MILEWITS MARVIN [US] ET AL) 19. April 1994 (1994-04-19)                                                                                   | 1-3,<br>7-10,12,<br>14,15                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 32<br>Spalte 3, Zeile 64 - Spalte 4, Zeile 13<br>Spalte 5, Zeilen 30-44<br>Spalte 6, Zeilen 40-44; Anspruch 4<br>-----<br>-/-- | 4-6,11,<br>13                                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                           |                                                                   |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"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)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"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<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"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<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                                                                           |                                                                   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br>17. August 2010                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                           | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts<br>24/08/2010 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                           | Bevollmächtigter Bediensteter<br>Maxisch, Thomas                  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/058716

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                    |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie*                                            | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                              | Betr. Anspruch Nr. |
| X                                                     | <p>EP 1 041 659 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 4. Oktober 2000 (2000-10-04)</p> <p>Absatz [0094]<br/> Absatz [0074]<br/> Absatz [0077]<br/> Absatz [0080]<br/> Absatz [0085]<br/> Absatz [0090]<br/> Absatz [0143] - Absatz [0149]<br/> Absatz [0119] - Absatz [0122]<br/> Absatz [0128]; Abbildungen 1-27</p> <p>-----</p> | 1-15               |
| X                                                     | <p>EP 0 613 198 A1 (CANON KK [JP])<br/> 31. August 1994 (1994-08-31)<br/> Seite 4, linke Spalte, Zeile 18 - Seite 5,<br/> linke Spalte, Zeile 17<br/> Seite 7, linke Spalte, Zeilen 10-42;<br/> Abbildungen 1,2</p> <p>-----</p>                                                                                                | 1-15               |
| X                                                     | <p>WO 02/23651 A1 (AVESTOR [CA]; CARDARELLI FRANCOIS [CA]; DUBE JONATHAN [CA])<br/> 21. März 2002 (2002-03-21)<br/> Seite 8, Zeile 21 - Seite 10, Zeile 11</p> <p>-----</p>                                                                                                                                                     | 1-15               |

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/058716

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung                                                                                                                |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 5303872                                         | A                             | 19-04-1994                        | KEINE                                                                                                                                        |
| EP 1041659                                         | A1                            | 04-10-2000                        | CA 2311792 A1 06-04-2000<br>WO 0019557 A1 06-04-2000<br>JP 3495707 B2 09-02-2004<br>US 6524737 B1 25-02-2003                                 |
| EP 0613198                                         | A1                            | 31-08-1994                        | DE 69420438 D1 14-10-1999<br>DE 69420438 T2 13-04-2000<br>JP 2721467 B2 04-03-1998<br>JP 6251805 A 09-09-1994<br>US 5491037 A 13-02-1996     |
| WO 0223651                                         | A1                            | 21-03-2002                        | AU 9155501 A 26-03-2002<br>CA 2319285 A1 13-03-2002<br>EP 1269554 A1 02-01-2003<br>JP 2004508694 T 18-03-2004<br>US 2004028585 A1 12-02-2004 |