

(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 2022 (29.12.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/268792 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C22B 1/00 (2006.01) C22B 1/02 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01) C22B 3/00 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/54 (2006.01)

Alexander; Saarstraße 114, 31141 Hildesheim (DE). **EGEBERG, Alexander**; Dr. Nieper Straße 10, 38642 Goslar (DE). **SAEUBERLICH, Tino**; Untere Hofbreite 10, 38667 Bad Harzburg (DE). **ZEUGNER, Alexander**; Am Rodeland 8, 38302 Wolfenbüttel (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/066850

(74) Anwalt: **DOMPATENT VON KREISLER SELTING WERNER - PARTNERSCHAFT VON PATENTANWÄLTEN UND RECHTSANWÄLTEN MBB**; Deichmannhaus am Dom, Bahnhofsvorplatz 1, 50667 Köln (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2022 (21.06.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
21181188.0 23. Juni 2021 (23.06.2021) EP

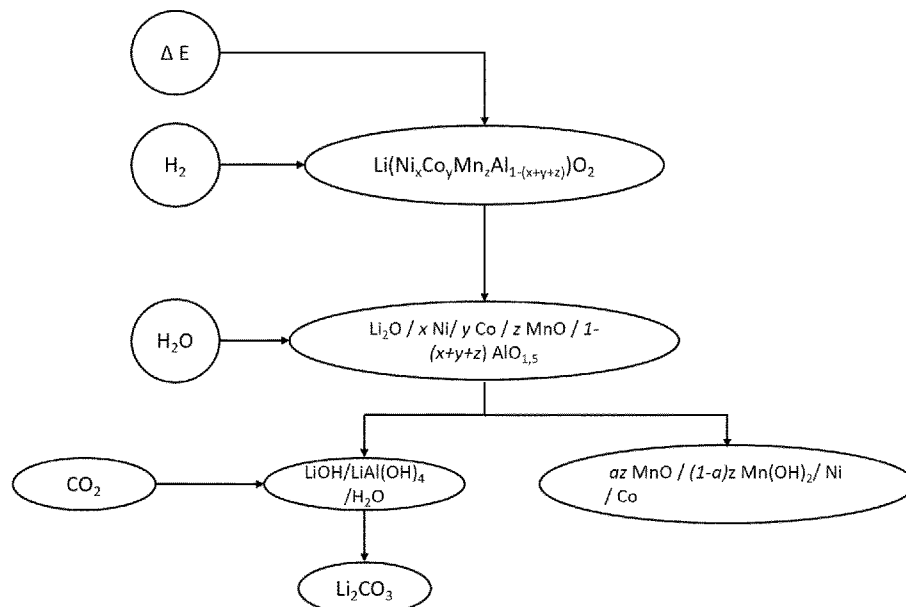
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR,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

(71) Anmelder: **H.C. STARCK TUNGSTEN GMBH** [DE/DE]; Nymphenburger Straße 84, 80335 München (DE).

(72) Erfinder: **MEESE-MARKTSCHIEFFEL, Juliane**; Theodor-Heuss-Ring 2, 38642 Goslar (DE). **OLBRICH, Armin**; Alte Dorfstraße 20, 38723 Seesen (DE). **WOLFF,**

(54) Title: PROCESS FOR RECYCLING BATTERY MATERIALS BY WAY OF REDUCTIVE, PYROMETALLURGICAL TREATMENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM RECYCELN VON BATTERIEMATERIALIEN MITTELS REDUKTIVER, PYROMETALLURGISCHER BEHANDLUNG



Figur 3

(57) Abstract: The present invention relates to a process for recycling battery materials, in particular lithium ion/polymer batteries, and to the subsequent use of the useful materials recovered by way of the process according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Recyclingverfahren für Batteriematerialien, insbesondere Lithium-Ionen/ Polymer-Batterien, sowie die weitere Verwendung der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens wiedergewonnenen Wertstoffe.

WO 2022/268792 A1

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

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Verfahren zum Recyceln von Batteriematerialien mittels reduktiver, pyrometallurgischer Behandlung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Recyclingverfahren für Batteriematerialien, insbesondere Lithium-Ionen/Polymer-Batterien, sowie die weitere Verwendung der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens wiedergewonnenen Wertstoffe.

Die Elektromobilität gilt als zentraler Baustein eines nachhaltigen und klimaschonenden Verkehrssystems auf Basis erneuerbarer Energien und zählt zu dem weltweiten Megatrend „Advanced Mobility“, der nicht nur in Gesellschaft und Politik intensiv diskutiert wird, sondern auch inzwischen in der Industrie angekommen ist. Dabei umfasst die Elektromobilität alle Arten von Elektrofahrzeugen: Elektrofahrräder, Motorräder, Gabelstapler, Fähren und Sportboote, Hybrid-PKW, Plug-in-PKW und vollelektrische PKW bis hin zu Elektrobussen und Hybrid- oder vollelektrischen Lastwagen. Als Energiespeicher haben sich in diesem Rahmen bis auf Weiteres Batterien, insbesondere die sogenannten Lithium-Ionen/Polymer-Akkumulatoren (im Folgenden abgekürzt mit LIB) etabliert.

Mit der steigenden Nachfrage nach Elektrofahrzeugen steigt nicht nur der Bedarf nach entsprechenden Antriebs- und Energiespeichersystemen. Es stellt sich auch die Frage, wie diese Systeme in eine saubere und kreislauforientierte Wirtschaft integriert werden können, was unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit sicherlich zukünftig weiter an Bedeutung gewinnt. Somit ist die strategische Relevanz des Recyclings dieser Systeme ein essentieller Baustein in der gesamten Wertschöpfungskette des globalen Megatrends Mobilität und damit unverzichtbarer Bestandteil der internationalen Anstrengungen zur Erreichung der Klimaziele. Deshalb ist es absolut notwendig, Schlüsselmaterialien der Elektromobilität durch umweltfreundliche, energie- und kosteneffiziente sowie sozial verträgliche Recyclingprozesse möglichst zeitnah zur Verfügung stellen zu können. Die Emanzipation von der klassischen Primär-Rohstoffgewinnung batterierelevanter Materialien hin zum nachhaltigen und trotzdem wirtschaftlichen Umgang mit selbigen durch die Entwicklung und großtechnische Umsetzung innovativer Recyclingprozesse wird global mehr und mehr in den Vordergrund treten.

Typische Elemente, die in LIB in metallischer Form oder auch in Form ihrer Verbindungen verwendet werden, sind neben Eisen (Fe), Aluminium (Al), Kupfer

(Cu), Mangan (Mn), Nickel (Ni) und Kobalt (Co) auch Lithium (Li) sowie Graphit in diversen Modifikationen, die vor allem Teile des Gehäuses, der elektrischen Zuleitungen aber auch insbesondere der Elektrodenmaterialien ausmachen und je nach Batterietyp, Batteriebauart und Batterieausführungsform in unterschiedlichsten Verhältnissen neben den mengenmäßig untergeordneten Elektrolyt- und Separator-Materialien auftreten können. Die Gewinnung einiger dieser Rohstoffe erfolgt oft unter prekären Bedingungen, die mit weitreichenden sozialen und ökologischen Auswirkungen verbunden sind. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang beispielsweise die Existenz von Kinderarbeit z. B. beim händischen Abbau von Kobalt oder der aus Umweltgesichtspunkten äußerst bedenkliche Einfluss der Lithiumgewinnung auf den Wasserhaushalt in Wüstengebieten und Hochebenen. In Anbetracht der massiven sozialen und ökologischen Auswirkungen, die mit der stetig steigenden Nachfrage nach diesen strategischen Rohstoffen in Verbindung gebracht werden, nimmt – wie oben ausgeführt – das Recycling von LIBs und verwandten Systemen eine Schlüsselrolle für den nachhaltigen Übergang zu alternativen Energiespeichersystemen ein. Aufgrund der Komplexität der Materialzusammensetzungen und der Verwendung von als cancerogen eingestuften Stoffen und Mischungen und ihres elektrischen und chemischen Energieinhalts ist das Recyceln von LIBs nicht nur eine rein technologische Herausforderung, sondern auch mit einer Reihe von Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltrisiken verbunden, die es zu beherrschen gilt.

Erste Versuche, einen geschlossenen Kreislauf für LIBs zu etablieren, mündeten in verschiedenen Recyclingprozessen, die weltweit bisher nur in einigen wenigen industriellen Anlagen umgesetzt werden. All diese Verfahren zeichnen sich durch lange und aufwendige Prozessketten aus und beruhen auf einer Kombination von mechanischen und/oder thermischen und/oder pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Prozessschritten. Eine Übersicht über die gängigen Prozesse bieten L. Brückner *et al* in ihrem Übersichtsartikel: "*Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries – A Critical Review of Metallurgical Process Routes*", erschienen in *Metals* **2020**, 10, 1107.

Im Rahmen der folgenden Ausführungen sowie der vorliegenden Erfindung wird auf eine Unterscheidung zwischen den Systemen Lithiumbatterien, wiederaufladbare Lithium-Batterien und Lithium-Akkumulatoren, wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Ionen-Akkumulatoren und wiederaufladbare Lithium-Polymer-Batterien und Lithium-Polymer-Akkumulatoren

verzichtet. Alle Systeme werden hier als synonym zueinander betrachtet und unter der Bezeichnung „LIB“ zusammengefasst, sofern nicht ausdrücklich anders ausgeführt.

Derzeit haben sich zwei Varianten zum Recyclen von LIBs etabliert, wobei die erste auf einer Kombination von pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Behandlungen beruht, während die zweite auf eine mechanische Behandlung, gegebenenfalls mit einer vor- oder nachgeschalteten thermischen Stufe, vor der eigentlichen hydrometallurgischen Weiterverarbeitung setzt.

Bei einer pyrometallischen Behandlung verbrauchter LIBs oder von Rückständen aus der Batteriefertigung, wie sie beispielsweise in der ersten beschriebenen Variante vorgenommen wird, entstehen in der Regel Co-, Cu- und Ni-haltige geschmolzene Legierungen (metallische Phase), eine Al-, Mn- und Li-haltige flüssige Schlacke und Flugasche. Die metallischen Phasen und die Schlacke können dann hydrometallurgisch weiter behandelt werden, um mittels bekannter Verfahren über mehrstufige Prozesse die einzelnen Metalle zu gewinnen.

Im Rahmen der zweiten beschriebenen Variante werden die LIBs zunächst mechanisch behandelt, wobei typischerweise magnetische und nicht-magnetische Metallkonzentrate wie Al- und Cu-Konzentrate sowie eine Fraktion entstehen, die die aktiven Elektrodenmaterialien enthält, die sogenannte Schwarzmasse. Der mechanischen Behandlung kann optional eine thermische Behandlung vorgeschaltet werden, um den Energiegehalt kontrolliert zu reduzieren und organische Bestandteile sowie Halogenide gezielt zu entfernen. Insbesondere bei größeren Traktionsbatterien kann aus Sicherheitsgründen auch eine vorgeschaltete elektrische Restentladung der LIBs vorteilhaft sein. Die aus diesen Prozessen resultierende Schwarzmasse kann dann entweder einer pyrometallurgischen Behandlung, entsprechend der ersten beschriebenen Variante, zugeführt oder, was bevorzugt ist, direkt einer hydrometallurgischen Behandlung unterzogen werden. Je nach Zusammensetzung der Schwarzmasse und dem jeweils praktizierten vorgeschalteten Behandlungsprozedere kann auch jetzt eine thermische Behandlung vorteilhaft sein, um an dieser Stelle vorhandene organische Komponenten sowie Halogenide zu entfernen und den Metallanteil zu erhöhen. Im Rahmen der hydrometallurgischen Behandlung können Co, Li, Mn, Ni und, falls vorhanden, Graphit zurückgewonnen werden.

Im Folgenden wird beispielhaft die Aufarbeitung von verbrauchten LIBs anhand der zweiten Variante, wie sie im Stand der Technik bekannt ist, dargestellt:

Die mechanische Behandlung der ausgedienten LIBs beginnt meist mit einer Zerkleinerung, um die Bestandteile der LIBs freizusetzen. Bei großen Batterien aus Elektroantrieben ist vorteilhaft noch eine elektrische Tiefentladung vorgeschaltet. Danach können die Bestandteile nach ihren physikalischen Eigenschaften sortiert werden, wie beispielsweise nach Partikelgröße, Form, Dichte und elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Üblicherweise werden durch die Zerkleinerung Konzentrate für weitere metallurgische Prozesse gewonnen.

Die Pyrometallurgie umfasst Hochtemperaturprozesse wie Rösten oder Schmelzen zur Abtrennung, Gewinnung und Verfeinerung von Metallen. Unter dem Begriff des Röstens werden gemeinhin Prozesse wie Gas-Feststoff-Reaktionen verstanden, mit denen Erze oder Sekundärrohstoffe in andere, besser zu verarbeitende chemische Stoffe oder Gemische umgewandelt werden können, wobei einige der unerwünschten Bestandteile oftmals in gasförmiger Form abgeführt werden können. Beim Schmelzen wird das Metall mit Hilfe von Hitze und chemischen Reduktionsmitteln aus dem Erz oder dem Sekundärrohstoff extrahiert, wobei das Erz oder der Sekundärrohstoff zersetzt und andere Elemente in Form von Gas ausgetrieben oder in Schlacken aufgefangen oder angereichert werden, um Legierungen oder im besten Fall das reine Metall zu erhalten.

Die Hydrometallurgie bezeichnet die Gesamtheit der Verfahren in der Metallgewinnung und -raffination, die im Gegensatz zur Pyrometallurgie bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen in Lösung stattfinden. Hydrometallurgische Verfahren umfassen in der Regel verschiedene Schritte. In einem ersten Schritt wird das Metall zunächst durch Laugung in Lösung gebracht, meist mit Hilfe von Säuren, Basen oder Salzen. In einem anschließenden Schritt erfolgt eine Reinigung, beispielsweise durch Flüssig/Festreaktionen wie Ionenaustauschreaktionen und Fällung oder Flüssig/Flüssigreaktionen wie beispielsweise Solvent-Extraktion. In einem abschließenden Schritt wird das zunächst in Lösung befindliche Wertstoffelement ausgefällt, entweder gleich direkt als Metall oder als chemische Verbindung, oftmals in Salzform, beispielsweise durch Kristallisation, ionische Fällung, Reduktion mit Gasen, elektrochemischer Reduktion oder elektrolytischer Reduktion.

LIBs sind, wie auch andere Batterietypen, in der Regel aus einer Kathode, einer Anode, einem Elektrolyten und einem Separator aufgebaut, wobei die Bestandteile je nach Batterietyp und Hersteller variieren können und daher einen großen Einfluss auf mögliche Recyclingprozesse haben.

Handelsübliche leistungsstarke Kathodenmaterialien in LIBs sind typischerweise LiCo-Oxide (LCO), Li(Co/Ni)-Oxide (LCNO), Li(Ni/Co/Mn)-Oxide (LNCMO), Li(Ni/Co/Al)-Oxide (LNCAO) oder Li(Ni/Al)-Oxide (LNAO) in Form von LiMO_2 -Schichtstrukturen (mit $M = \text{Ni, Co und/oder Mn}$), die gegebenenfalls zur Stabilisierung mit Al dotiert sein können, oder auch Li(Ni/Mn)-Oxide in Form von LiM_2O_4 -Spinellstrukturen, wobei hier nur die für eine Wiedergewinnung unter versorgungstechnischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten wesentlichen Hauptkomponenten genannt sind. Es existiert darüber hinaus eine Vielfalt von anderen Dotierungselementen, die sich abhängig von Batterie- bzw. Kathodenmaterialherstellern und den jeweiligen Verwendungszwecken der wiederaufladbaren Batterien über diverse andere Nebengruppenmetalle, inklusive der Seltenerdelemente, aber auch Hauptgruppenelemente des Periodensystems erstreckt.

Weiterhin können Li-Metall-Phosphate der Struktur LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$), ebenfalls in vielfältig dotierter Form, verwendet werden, die aber aufgrund ihres üblicherweise hohen Gehaltes an weniger wertvollem Eisen und Phosphor der Hauptkomponente LiFePO_4 in den angestrebten Recyclingprozessen eine untergeordnete Rolle spielen.

Die gängigsten literaturbekanntesten Kathodenmaterialien sind als Schichtstrukturen LCO (LiCoO_2), NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$), NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, vor allem $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) sowie als Spinell LiMn_2O_4 und LFP (LiFePO_4), das in Olivin-Struktur vorliegt, wobei die Stellen der SiO_4 -Tetraeder im Olivin ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) mit PO_4 -Tetraedern besetzt sind.

Zu recycelnde, sogenannte end-of-life LIBs oder auch Abfälle aus der LIB-Fertigung (off-spec) sind durch ihren hohen Gehalt an Aluminium, das hauptsächlich aus dem Gehäuse stammt, und signifikanten Mengen an Lithium und organischen Verbindungen nur bedingt als Ausgangsmaterial für klassische Schmelzprozesse, wie sie für die Gewinnung von Co, Ni oder Cu eingesetzt werden, geeignet, da insbesondere von Lithium bekannt ist, dass es die Öfen angreift. Dazu kommt als weiteres Problem, dass sich die etablierten Prozesse auf die

Rückgewinnung von Co, Cu und Ni konzentrieren und dass Lithium zusammen mit Aluminium und Mangan nur in geringen Konzentrationen in Form von Schlacken anfällt, aus denen es nur schwer wieder herausgelöst werden kann.

Um diesen Problemen zu begegnen, wurden eine Reihe von Prozessen entwickelt, die sich speziell auf die Aufbereitung von LIBs konzentrieren. Diese Verfahren erlauben eine Anreicherung von Lithium in der Schlacke und verwenden spezielle Öfen, die auf hoch-korrosive Materialien ausgelegt sind.

In diesem Zusammenhang beschreibt US 7,169,206 ein Verfahren zur Rückgewinnung von Co oder Ni, bei dem eine metallurgische Ladung aus Eisen, Schlackebildnern und eine Nutzlast, die entweder Nickel oder Kobalt oder beides enthält, in einen Schaftofen eingebracht und geschmolzen wird, wobei eine Co/Ni-Legierung, eine eisenhaltige Schlacke und eine Gasphase entstehen. Die Nutzlast umfasst wenigstens 30 Gew.-% an Batterien oder deren Schrott, und das Redoxpotential des Schaftofens wird so gewählt, dass die Schlacke wenigstens 20 Gew.-% Eisen und maximal 20 Gew.-% des Nickels und/oder Kobalts der Nutzlast enthält. Obwohl LIBs als geeignete Ausgangsstoffe genannt werden, wird nicht weiter ausgeführt, ob und in welcher Menge Lithium zurückgewonnen werden konnte.

EP 2 480 697 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Rückgewinnung von Co aus Li-Ionen-Batterien, die auch Al und C enthalten, umfassend die Schritte: Bereitstellen eines Badofens, der mit Mitteln zur Einspritzung von O₂ ausgestattet ist; Bereitstellen einer metallurgischen Ladung, die Li-Ionen-Batterien umfasst, und mindestens 15 Gew.-% eines Schlackebildners; Zuführen der metallurgischen Ladung zu dem Ofen unter Injektion von O₂, wobei zumindest ein Teil des Co in einer metallischen Phase reduziert und gesammelt wird; Trennen der Schlacke von der metallischen Phase, wobei das Verfahren unter autogenen Bedingungen durchgeführt wird, indem der Anteil an Li-Ionen-Batterien, ausgedrückt in Gew.-% der metallurgischen Beladung, gleich oder größer als 153%-3,5 (Al% + 0,6 C%) bereitgestellt wird, wobei Al% und C% die Gew.-% von Al und C in den Batterien sind. Zwar lässt sich den Beispielen entnehmen, dass die erhaltene Schlacke auch Li enthielt, eine weitere Behandlung der Schlacke zur Isolation des Lithiums wird jedoch nicht beschrieben.

WO 2011/141297 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Lithium-haltigem Beton, bei dem lithiumhaltiger Metallschrott unter Erhalt einer metallischen Phase

und einer lithiumhaltigen Schlacke geschmolzen wird, die Schlacke von der metallischen Phase getrennt wird, die Schlacke durch Abkühlen verfestigt wird und die Schlacke dann zu einem Pulver mit einer Partikelgröße D90 von weniger als 1 mm verarbeitet wird. Die pulverisierte Schlacke wird dann zu Beton oder Mörtel zugegeben, um unerwünschten ASR (Alkali-Silica-Reaktionen) vorzubeugen, wodurch das Lithium allerdings dem Wertstoffkreislauf endgültig entzogen wird.

Weitergehende Untersuchungen haben gezeigt, dass der Lithiumgehalt der gewonnenen Schlacken vergleichbar mit dem von Spodumen-Konzentraten ist, die neben lithiumhaltiger Sole die größte kommerzielle Lithiumquelle im Bereich lithiumhaltiger Primär-Rohstoffe bilden. Im Rahmen verschiedener Forschungsarbeiten wurden Verfahren zur Extraktion von Lithium aus Schlacken unterschiedlicher Zusammensetzungen entwickelt. Dazu wurde in einem ersten Schritt die Schlacke zu einem Pulver im Mikrometermaßstab gemahlen und danach mit H_2SO_4 oder HCl bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ ausgelaugt, wobei sich eine Säurekonzentration von etwa 10 g/L als vorteilhaft herausgestellt hat. Um Aluminium abzutrennen, wurde der pH-Wert der Laugungslösung anschließend auf pH 5 eingestellt und Aluminiumhydroxid ausgefällt. Nach Filtration und Aufkonzentration des Lithiumgehalts in der Laugungslösung wurde das Lithium dann bei pH 9 bis 10 mit Hilfe von Na_2CO_3 als Lithiumcarbonat ausgefällt. Unter optimierten Bedingungen ließ sich so eine Ausbeute an Lithium von 60 bis 70% erzielen. Das Verfahren weist allerdings den Nachteil auf, dass durch den geringen Lithiumgehalt in den Schlacken ein hoher Anteil an Abfall anfällt und das erhaltene Li_2CO_3 einen hohen Grad an Verunreinigungen aufweist.

Ein alternatives Recyclingverfahren von LIBs beruht auf einer Kombination aus mechanischer Behandlung und pyrometallurgischer und/oder hydrometallurgischer Behandlung, bei dem eine bestimmte Fraktion, die sogenannte Schwarzmasse, im Vordergrund steht. In einer optionalen Vorbehandlung werden die LIBs einer thermischen Behandlung, beispielsweise einer Pyrolyse unterzogen, um den Energiegehalt in einer kontrollierten Weise zu reduzieren und organische Bestandteile zu entfernen. Nachdem das erhaltene Material zerkleinert wurde, kann es mittels Sieben, Sortierung oder magnetisch getrennt werden, wobei als typische Fraktionen Al/Cu-Folien, nicht-magnetische Metalle wie Aluminium oder Kupfer in Stück oder Pulverform, magnetische Metalle und eine als Schwarzmasse bezeichnete Fraktion, welche im Wesentlichen aus den Aktivmaterialien der Batterien, also dem Kathodenmaterial mit den

Hauptbestandteilen Ni, Co, Mn, Al und Li sowie gegebenenfalls Graphit aus dem Anodenmaterial, isoliert werden können. Mit Ausnahme der Schwarzmasse können alle erhaltenen Fraktionen konventionellen Aufbereitungsprozessen zugeführt werden.

Die Schwarzmasse eignet sich aufgrund ihres bereits reduzierten Gehalts an Aluminium besser für die herkömmlichen pyrometallurgischen Prozesse als LIBs. Aufgrund der korrosiven Eigenschaften von Lithium sowie der aufwendigen Aufarbeitung der lithiumhaltigen Schlacke und den hohen Verlusten an Lithium während der Aufarbeitung bleibt das Problem einer effizienten Rückgewinnung von Lithium auf diesem Weg allerdings weiterhin ungelöst.

WO 2017/121663 betrifft eine lithiumhaltige Schlacke, die 3 bis 20 Gew.-% Li_2O , 1 bis 7 Gew.-% MnO , 38 bis 65 Gew.-% Al_2O_3 , weniger als 55 Gew.-% CaO und weniger als 45 Gew.-% SiO_2 aufweist. Die lithiumhaltige Schlacke kann durch Aufschmelzen von Batteriematerialien gewonnen werden, bei der sie zusammen mit einer metallischen Phase anfällt. Dazu werden verbrauchte Lithium-Ionen-Batterien zusammen mit Kalkstein (CaCO_3) und Sand (SiO_2) in Gegenwart von Sauerstoff in einen Ofen eingeführt. Durch den hohen Gehalt an metallischem Aluminium und Kohlenstoff in den Batterien wird eine Temperatur von 1400 bis 1700 °C erreicht. Die entstehende Legierungsschmelze und die Schlacke werden getrennt und das Lithium aus der Schlacke isoliert. Obwohl sich mehr als 50% des Lithiums in der Schlacke anreichern sollen, konnte nicht verhindert werden, dass ein Teil des Lithiums zusammen mit den Abgasen ausgetragen wurde. Nach den gemäß den Beispielen eingesetzten Mengen an Batteriematerial würde der Fachmann in der Schlacke einen Gehalt von 12,42% Li_2O erwarten, tatsächlich gibt Tabelle 1 aber nur einen Gehalt an wiedergewonnenem Lithium von 8,4% an, so dass ein Verlust von 32,4% des eingesetzten Lithiums zu verbuchen ist.

Auf Seiten der Hydrometallurgie ruht der Fokus derzeit auf zwei Alternativen. In der ersten Alternative wird versucht, Zwischenprodukte mittels Auslaugung und Ausfällung zu gewinnen, in denen Ni/Co und Mangan und Lithium dann getrennt voneinander in vorhandenen Raffinerien aufgereinigt werden können. Die zweite Alternative sieht die direkte Herstellung von mehr komplexen Produkten vor. Beide Verfahren sehen eine schrittweise Trennung der Elemente vor, bei der zuerst Mangan, Kobalt und Nickel jeweils nacheinander abgetrennt werden und in einem

letzten Schritt Lithium in Form von Li_2CO_3 isoliert wird. Die Figuren 1 und 2 zeigen eine Übersicht über die beiden Verfahren.

WO 2018/184876 beschreibt Verfahren zur Rückgewinnung von Lithium aus einer lithium- und aluminiumhaltigen metallurgischen Zusammensetzung, umfassend die Schritte: Auslaugen der metallurgischen Zusammensetzung durch Inkontaktbringen mit einer wässrigen Schwefelsäurelösung bei einem pH-Wert von 3 oder weniger, wodurch ein Rückstand, der unlösliche Verbindungen umfasst, und ein erstes Sickerwasser, das Lithium und Aluminium umfasst, erhalten wird; optionales Neutralisieren des ersten Sickerwassers, das Lithium und Aluminium umfasst, auf einen pH-Wert von 2 bis 4, wodurch ein Rückstand ausgefällt wird, der einen ersten Teil des Aluminiums umfasst, und Erhalten eines zweiten Sickerwassers, das Lithium umfasst; Zugeben einer Phosphationenquelle zu dem ersten Sickerwasser, das Lithium und Aluminium umfasst, oder, mit der Maßgabe, dass die optionale Neutralisierung des ersten Sickerwassers durchgeführt wird, zu dem zweiten Sickerwasser, das Lithium und Aluminium umfasst, wodurch ein Rückstand ausgefällt wird, der einen zweiten Teil des Aluminiums umfasst, und Erhalten eines dritten Sickerwassers, das Lithium umfasst; optionales Neutralisieren des dritten Sickerwassers, das Lithium und Aluminium umfasst, auf einen pH-Wert von 3 bis 4, wodurch ein Rückstand ausgefällt wird, der einen dritten Teil des Aluminiums umfasst, und Erhalten eines vierten Sickerwassers, das Lithium umfasst; und Abscheiden des Rückstands, der den zweiten Teil des Aluminiums umfasst, von dem dritten Sickerwasser durch Filtration, oder, mit der Maßgabe, dass die optionale Neutralisierung des dritten Sickerwassers durchgeführt wird, Abscheiden des Rückstands, der den dritten Teil des Aluminiums umfasst, von dem vierten Sickerwasser durch Filtration. Das Lithium kann dann mittels bekannter Verfahren wie beispielsweise einer klassischen Carbonatfällung in Form von Li_2CO_3 erhalten werden. Auf diese Weise soll eine bessere Trennung von Aluminium und Lithium erreicht und der Gehalt an zurückgewonnenem Lithium erhöht werden.

WO 2019/149698 betrifft ein Verfahren zum Verwerten von Lithium-Batterien, mit den Schritten (a) Aufschließen von Zerkleinerungsgut, das zerkleinerte Bestandteile von Elektroden von Lithiumbatterien enthält, mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer Aufschlusstemperatur (AT) von zumindest $100\text{ }^\circ\text{C}$, so dass ein Abgas und ein Aufschlussmaterial entstehen, (b) Abführen des Abgases und

(c) mindestens eine nasschemische Extraktion zumindest eines metallischen Bestandteils des Aufschlussmaterials.

WO 2020/011765 offenbart ein Verfahren zur Rückgewinnung von Übergangsmetall aus verbrauchten nickelhaltigen Lithium-Ionen-Batterien, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: (a) Erhitzen eines lithiumhaltigen Übergangsmetalloxidmaterials, das aus Lithium-Ionen-Batterien stammt und Fluorverbindungen und/oder Verbindungen von Phosphor als Verunreinigungen enthält, auf eine Temperatur im Bereich von 200 bis 900 °C in Gegenwart von H₂, (b) Behandlung des in Schritt (a) erhaltenen Produkts mit einem wässrigen Medium, (c) Feststoff-Feststoff-Trennung zur Entfernung von Ni aus dem festen Rückstand von Schritt (b), (d) Rückgewinnung von Li als Hydroxid oder Salz aus der in Schritt (b) erhaltenen Lösung und (e) Extraktion von Ni und ggf. Co aus dem in Schritt (c) erhaltenen festen Ni-Konzentrat.

J. Hu et al beschreiben in ihrem Artikel „A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries“, erschienen in Journal of Power Sources, 351 (2017), 192-199, einen Ansatz für das Recycling von Metallen mit hohem Mehrwert aus den Kathodenmaterialien gebrauchter LIBs mittels Reduktionsrösten, um LiNi_xCo_yMn_zO₂ in einfache Verbindungen oder Metalle aufzuspalten.

CN 108539309 betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Abfall-Lithium-Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid-Kathodenmaterial, bei dem das Material zunächst gefriergetrocknet und gesiebt wird, das erhaltene gesiebte Material in einen Reduktionsofen gegeben und Wasserstoff unter spezifischen Bedingungen zur Reduktion zugeführt wird. Das auf diese Weise erhaltene Rohmaterial wird in einer mit Stickstoff gefüllten Lagerbox gelagert und dann durch Zugabe von heißem, reinem Wasser gewaschen und mit Kohlenstoffdioxid versetzt, um eine Lithiumhydrogencarbonatlösung und Aluminiumhydroxidniederschlag zu erhalten. Die Cobalt-, Nickel- und Manganrückstände werden mit Hydrazin versetzt, ihre metallische Form überführt und dann magnetisch getrennt.

WO 2020/212587 offenbart ein Verfahren zur Erzeugung von Batterie-Präkursoren unter Rückgewinnung von Metallen M aus einem Li enthaltenden Ausgangsmaterial, wobei M Ni und Co umfasst, umfassend die folgenden Schritte: Schritt 1: Bereitstellen des Ausgangsmaterials, das Li-Ionen-Batterien oder deren abgeleitete Produkte umfasst; Schritt 2: Entfernen von Li in einer Menge von mehr

als dem Maximum von (1) 30 % des in dem Ausgangsmaterial vorhandenen Li und (2) einem Prozentsatz des in dem Ausgangsmaterial vorhandenen Li bestimmt, um ein Li:M-Verhältnis von 0,70 oder weniger in einem nachfolgenden sauren Auslaugungsschritt zu erhalten, unter Verwendung von entweder einem oder mehreren der folgenden Verfahren: (a) ein pyrometallurgisches Schmelzverfahren unter Verwendung von Schlackenbildnern, wodurch eine oder mehrere Li-haltige Schlackenphase und Li-haltige Rauchgase sowie eine Li-verarmte Ni-Co-haltige Phase, die säuregelaugt werden kann, erzeugt werden; (b) ein thermisches Behandlungsverfahren unter Verwendung eines Reduktionsmittels, wodurch ein Ni-Co-haltiger Rückstand erzeugt wird, der mindestens eine wasserlösliche Li-Verbindung enthält, und Entfernen der mindestens einen Li-Verbindung durch Waschen mit einer wässrigen Lösung, wodurch ein Li-abgereicherter Ni-Co-haltiger Rückstand erhalten wird, der säuregelaugt werden kann; (c) ein hydrometallurgisches Auslaugverfahren unter Verwendung einer wässrigen oder sauren Lösung, wodurch Li aus dem Ausgangsmaterial ausgelaugt wird, wobei Ni und Co zumindest teilweise unlöslich sind, und Fest-Flüssig-Trennung, wodurch ein Li-abgereicherter Ni-Co-haltiger Rückstand erhalten wird, der für eine Säureauslaugung geeignet ist; Schritt 3: anschließende Auslaugung unter Verwendung von relativen Mengen an Li-abgereichertem Ni-Co-tragendem Material, das in Schritt 2 erhalten wurde, und einer Mineralsäure, wodurch eine Ni- und Co-tragende Lösung erhalten wird; und Schritt 4: Kristallisation von Ni, Co und gegebenenfalls Mn.

CN 109652655 beschreibt ein Verfahren zur Rückgewinnung von Lithium während der Verarbeitung einer Lithiumbatterie, bei dem eine lithiumreiche Lösung durch Behandlung mit CO₂ und anschließender Pyrolyse aus den Lithiumbatterien erhalten wird.

CN 107324392 schlägt ein Verfahren zur Rückgewinnung von Lithiummangan-Oxidmaterialien unter reduktiven Bedingungen vor, bei dem das Material in Gegenwart von Wasserstoff erhitzt wird, gefolgt von einer wässrigen Aufarbeitung unter Erhalt einer Lithiumhydroxid-Lösung.

P. Meshram stellen in „Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review“, Hydrometallurgy 150 (2014), 192-208, verschiedene Methoden und Verfahren zur Extraktion von Lithium aus primären und sekundären Quellen vor.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren weisen den Nachteil auf, dass der Anteil an zurückgewonnenem Lithium bisher relativ gering ist und das Lithium üblicherweise erst als letztes Element abgetrennt wird, wodurch es zum einen zu hohen Verlusten kommt und zum anderen Störungen durch das Lithium in den vorangehenden Verfahrensschritten nicht ausgeschlossen werden können. Eine frühere Extraktion von Lithium aus der Schwarzmasse ist daher von hohem Interesse.

Darüber hinaus stehen derzeit keine großtechnischen Verfahren zur Verfügung, die eine effiziente Rückgewinnung von Lithium aus LIBs erlauben.

Zwar erreichen konventionelle pyrometallurgische Prozesse hohe Ausbeuten für Co, Cu und Ni in den Legierungsschmelzen. Lithium kann aber nur in speziellen Verfahren zurückgewonnen werden, bei denen eine Aufkonzentration von Lithium in der Schlacke nötig ist. Folglich haben Anlagen zur Wiedergewinnung der Wertmetalle Nickel, Kupfer und insbesondere Kobalt, wie sie momentan verwendet werden, große Nachteile, wenn eine bestimmte Rückgewinnungsrate für Lithium gesetzlich vorgeschrieben wird, wie nach der Reform der Richtlinie 2006/66/EG erwartet, die die rechtlichen Grundlagen zum Recyceln von LIBs regelt.

In hydrometallurgischen Prozessen werden nur geringe Verluste für Co, Cu und Ni beobachtet, für Lithium stehen entsprechende Prozesse jedoch nicht zur Verfügung. In der Literatur werden zwar mögliche Rückgewinnungsraten für Li aus der Schlacke mit ca. 90 % angegeben, die gesamte Li-Rückgewinnung dürfte jedoch geringer ausfallen, da vermutet wird, dass Lithium in der Pyrometallurgie teilweise aufgeraucht wird, wie auch in WO 2017/121663 beschrieben.

Vor diesem Hintergrund liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verwertung von LIBs bereitzustellen, welches eine verbesserte Rückgewinnung der Elemente, insbesondere des aktiven Kathodenmaterials und insbesondere des eingesetzten Lithiums, erlaubt. Insbesondere soll das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennung von Lithium bereits zu Beginn des Aufarbeitungsprozesses ermöglichen, so dass es nicht durch die gesamte Prozesskette mitgeführt werden muss.

Überraschenderweise hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass die bisherigen Probleme bei der Rückgewinnung von Lithium aus LIBs zum größten Teil dadurch überwunden werden können, dass das Lithium, im Gegensatz

zu den herkömmlichen Verfahren, mittels einer reduktiven Behandlung einer Li(I)-haltigen Zusammensetzung, ohne Bildung der üblichen Schmelzphasen, bereits als eines der ersten Elemente abgetrennt wird.

Anstatt das Lithium durch den gesamten Aufarbeitungs- und Trennungsprozess mitzuschleppen, sieht das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennung des Lithiums von den anderen Metallen Nickel, Cobalt und Mangan bereits am Anfang der Prozesskette vor. Dies konnte dadurch erreicht werden, dass eine Li(I)-haltige Zusammensetzung, anders als üblich, nicht einer konventionellen pyrometallurgischen Behandlung, die in der Regel Temperaturen weit über 1000 °C erfordert und flüssige Metallphasen und flüssige Schlacke liefert, sondern einer reduktiven Behandlung im festen Zustand ohne Zusatz von Schlackebildnern unterzogen wurde. Insofern zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass eine feste Li(I)-haltige Zusammensetzung, beispielsweise in Pulverform, einer reduktiven Behandlung unterzogen wird, wobei eine Lithium(I)-haltige Lösung und wieder ein Feststoff, das Reduktionsgut, erhalten werden. Auf diese Weise konnte die Menge an zurückgewonnenem Lithium deutlich gesteigert werden.

Daher ist ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Recyclen von LIB-Materialien, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Waschen einer Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung, wobei die Lithium(I)-haltige Zusammensetzung aus gebrauchten Lithium-Ionen-Batterien gewonnen wird;
- b) Erhitzen der gewaschenen Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung in Gegenwart eines Reduktionsmittels,
- c) Suspendieren des in Schritt b) erhaltenen Produkts in einem wässrigen oder organischen Suspensionsmedium unter Erhalt eines festen Reduktionsguts und einer Lithium(I)-haltigen Lösung und
- d) Abtrennen des festen Reduktionsguts von der Lithium(I)-haltigen Lösung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich überraschend herausgestellt, dass durch die Kombination von Waschung und reduzierender Behandlung das Lithium aus den in der Zusammensetzung enthaltenen Lithiumverbindungen effektiv in, in dem Suspensionsmedium, lösliche Verbindungen umgewandelt werden kann, während andere Bestandteile der LIBs wie Nickel, Mangan und Kobalt als unlösliche

Bestandteile in dem festen Reduktionsgut verbleiben. Die Lithium(I)-haltige Lösung und das Reduktionsgut können dann getrennt und separat voneinander aufgearbeitet werden. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass durch Waschung der Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung der Anteil an zurückgewonnenem Lithium deutlich erhöht werden konnte. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet so die Möglichkeit, Lithium bereits zu Beginn des Recyclingprozesses von den anderen Bestandteilen zu separieren, anstatt es, wie im Stand der Technik beschrieben, durch den gesamten Trennungsprozess von Nickel, Kobalt und Mangan mitzuführen.

Unter Zusammensetzung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Lithium(I)-haltige Zusammensetzung verstanden, sofern nicht anders ausgeführt.

Unter Reduktionsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung wird ein Stoff oder eine Verbindung verstanden, der andere Stoffe durch Elektronenabgabe reduzieren kann und dabei selbst oxidiert wird, seine Oxidationszahl also zunimmt.

Unter Element sowie unter der allgemeinen Bezeichnung Lithium, Nickel, Cobalt, Mangan usw. ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die allgemeine Gattungsbezeichnung zu verstehen, die die Elemente in allen ihren im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auftretenden Oxidationszahlen umfasst, sofern nicht anders ausgeführt. So umfasst beispielsweise die Bezeichnung „Nickel“ Nickel in der Oxidationsstufe +III, wie es beispielsweise in $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ vorkommt, Nickel in der Oxidationsstufe +II, wie es beispielsweise in NiO oder $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vorkommt und Nickel in der Oxidationsstufe 0, wie es in Form von Nickelmetall vorliegt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen, anders als bei herkömmlichen Verfahren, keine Schlacken und Legierungsschmelzen. Vielmehr zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass sowohl die als Ausgangsmaterial eingesetzte Zusammensetzung als auch das erhaltene Reduktionsgut in Form von Pulver vorliegen, was ihre Handhabung deutlich vereinfacht. Daher liegt in einer bevorzugten Ausführungsform die Zusammensetzung und/oder das Reduktionsgut, insbesondere das Reduktionsgut, in Form eines Pulvers vor, vorzugsweise mit einer Partikelgröße von kleiner 500 μm , vorzugsweise kleiner 250 μm , besonders bevorzugt kleiner 200 μm , insbesondere kleiner 100 μm , bestimmt gemäß ASTM B822.

Des Weiteren kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhafterweise auf den Einsatz von Schlackebildnern oder Flussmitteln, wie sie in herkömmlichen Verfahren eingesetzt werden, verzichtet werden. Daher zeichnet sich eine bevorzugte Ausführungsform dadurch aus, dass das Verfahren ohne Zusatz von Schlackebildnern und/oder Flussmittel durchgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass das Lithium als erstes abgetrennt wird. Die Elemente Nickel, Kobalt, Mangan und gegebenenfalls Aluminium werden erst nach der Abtrennung vom Lithium einer weiteren Trennung in gegebenenfalls zunächst Gruppen und schließlich zu reinen Verbindungen der einzelnen Elemente unterzogen. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die Abtrennung der Hauptmenge des Lithiums vor der Trennung von Nickel, Kobalt, Mangan und gegebenenfalls Aluminium aus der Zusammensetzung erfolgt, wobei die abgetrennte Lithiummenge vorzugsweise größer 80%, besonders bevorzugt größer 90%, bezogen auf den ursprünglichen Lithiumgehalt, beträgt. Vorzugsweise erfolgt die Abtrennung des Lithiums aus einer Suspension, die als feste Bestandteile mindestens eines der Elemente Nickel, Mangan und Kobalt enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde vor allem für das Recyclen von LIBs, und zwar sowohl aus entsprechenden end-of-life-Batterien als auch aus off-spec-Materialien, Nebenprodukten und Abfällen der eigentlichen Batteriefertigung, entwickelt. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die Zusammensetzung aus gebrauchten LIBs, Produktionsabfällen und Nebenausbeuten, die bei der Herstellung von LIBs anfallen, insbesondere bei der Herstellung der Elektrodenmaterialien, gewonnen wird oder aus diesen besteht.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung aus gebrauchten LIBs gewonnen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Zusammensetzung um Lithium-Kathodenmaterialien, Produktionsabfällen aus der Herstellung von Lithium-Kathodenmaterialien und Produktionsabfällen aus der Herstellung von Lithium-Batterien/-Akkumulatoren, insbesondere Lithium-Ionen/Polymer-Batterien.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Zusammensetzung um Schwarzmasse.

Unter Schwarzmasse im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Fraktion verstanden, die bei der mechanischen und gegebenenfalls pyrolytischen Aufarbeitung von gebrauchten LIBs, vor allem Lithiumbatterien/-Akkumulatoren, insbesondere Lithium-Ionen/Polymer-Batterien, Abfällen aus der LIB-Produktion oder Vorstoffkomponenten selbiger gewonnen wird und im Wesentlichen die Kathodenmaterialien, also in der Regel Verbindungen aus Lithium mit Co, Ni und/oder Mangan und deren Pyrolyseprodukte, sowie Graphit als Anodenmaterialgrundstoff, enthält. Typische Kompositionen der Kathodenmaterialien sind LiCo-Oxide (LCO), Li(Co/Ni)-Oxide (LCNO), Li(Ni/Co/Mn)-Oxide (LNCMO), Li(Ni/Co/Al)-Oxide (LNCAO), oder Li(Ni/Al)-Oxide (LNAO) in Form von LiMO_2 -Schichtstrukturen mit $M = \text{z. B. Ni, Co und/oder Mn}$, gegebenenfalls mit Al dotiert, oder Li(Ni/Mn)-Oxide in Form von LiM_2O_4 -Spinellstrukturen oder Li-Metall-Phosphate LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$). Besonders gängige Kathodenmaterialien sind LCO (LiCoO_2), NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$), NCA (mit $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, vor allem $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) sowie LiMn_2O_4 als Spinell und LFP (LiFePO_4), das in Olivin-Struktur vorliegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Zusammensetzung Lithium oder eine seiner Verbindungen in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Vorzugsweise liegt das Lithium in der Zusammensetzung in der Oxidationsstufe +I vor.

Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform, in der die Zusammensetzung neben Lithium mindestens eines der weiteren Elemente aufweist:

- Aluminium, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +III;
- Kobalt, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +II und/oder +III;
- Mangan, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +II und/oder +III;
- Nickel, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +II und/oder +III;

wobei die Elemente in Form ihrer Oxide und/oder in Form von Mischoxiden untereinander vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Zusammensetzung wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 3 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 8 Gew.-% Kobalt, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +III, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Zusammensetzung wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 10 Gew.-% Nickel, besonders bevorzugt wenigstens 15 Gew.-%, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +III, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Zusammensetzung wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 3 Gew.-% Mangan, besonders wenigstens 8 Gew.-%, vorzugsweise in der Oxidationsstufe +III, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, auf.

Insbesondere enthält die erfindungsgemäß eingesetzte Zusammensetzung mindestens eine der Verbindungen oder wird aus dieser gewonnen, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus LiMO_2 -Schichtstrukturen mit bevorzugt $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ und/oder Al , insbesondere LiCo -Oxide (LCO), $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Co})$ -Oxide (LNCO), $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn})$ -Oxide (LNCMO), $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Co}/\text{Al})$ -Oxide (LNCAO), $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Al})$ -Oxide (LNAO), $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Mn})$ -Oxide (LNMO), oder LiM_2O_4 -Spinellstrukturen mit bevorzugt $M = \text{Ni}, \text{Co}$ und/oder Mn , gegebenenfalls mit Al -Dotierung, oder reinen oder dotierten LiFe -Phosphaten, oder beliebigen Mischungen hiervon besteht.

Besonders bevorzugt enthält die Zusammensetzung mindestens eine der Verbindungen oder wird aus dieser gewonnen, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus LCOs, insbesondere LiCoO_2 , NMCs, insbesondere $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, NCAs mit $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, vor allem $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, sowie LiMn_2O_4 -Spinellen und LFP, insbesondere LiFePO_4 .

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung weiterhin Graphit, vorzugsweise in einer Menge von maximal 60 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 45 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-%, im Speziellen 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform ist die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Graphit, wobei der Anteil an Graphit in der Zusammensetzung vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

In der Batterietechnik existiert eine Vielzahl von Dotierungselementen, die sich je nach Verwendungszweck über diverse Elemente der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems erstrecken. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der

die Zusammensetzung weiterhin Dotierungselemente aufweist, insbesondere solche aus der Gruppe der Erdalkalimetalle (Magnesium, Calcium, Strontium Barium), Scandium, Yttrium, der Titangruppe (Titan, Zirkonium, Hafnium), der Vanadiumgruppe (Vanadium, Niob, Tantal), der Gruppe der Lanthanoide oder Kombinationen hiervon.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Zusammensetzung vor der reduktiven Behandlung einem Waschschrift unterzogen wird. Auf diese Weise lassen sich nicht nur insbesondere die Elektrolytlösung entfernen, sondern es wurde auch gefunden, dass durch diesen vorgeschalteten Waschschrift die Menge an zurückgewonnenem Lithium erhöht werden kann. Daher ist eine Ausführungsform besonders bevorzugt, in der das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge vorsieht:

- a) Waschen einer Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung, wobei die Lithium(I)-haltige Zusammensetzung aus gebrauchten Lithium-Ionen-Batterien gewonnen wird;
- b) Erhitzen der gewaschenen Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung in Gegenwart eines Reduktionsmittels,
- c) Suspendieren des in Schritt b) erhaltenen Produkts in einem wässrigen oder organischen Suspensionsmedium unter Erhalt eines festen Reduktionsguts und einer Lithium(I)-haltigen Lösung und
- d) Abtrennen des festen Reduktionsguts von der Lithium(I)-haltigen Lösung

Für das Waschen der Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung wird vorzugsweise Wasser oder eine wässrige Lösung als Waschmedium verwendet. Als besonders effizient hat sich eine basische Waschung erwiesen. Daher wird vorzugsweise eine basische wässrige Lösung verwendet, wobei der pH-Wert des Waschmediums vorzugsweise durch Zugabe von einer basisch-reagierenden anorganischen Verbindung, vorzugsweise Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide und besonders bevorzugt Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid oder Ammoniak, eingestellt wird.

Das Waschmedium weist vorzugsweise einen pH-Wert größer 5 auf, besonders bevorzugt beträgt der pH-Wert des Waschmediums 5 bis 14. Die Waschung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 10 bis 120 °C, besonders bevorzugt 10 bis 70 °C durchgeführt.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform schließt sich der Waschung ein Trocknungsschritt, vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 200 °C, besonders 80 bis 150 °C, an. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Trocknung mit dem Erhitzen der Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung in Gegenwart eines Reduktionsmittels in Schritt b) kombiniert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die gewaschene Zusammensetzung im Wesentlichen frei, vorzugsweise frei, von fluorhaltigen Verbindungen und/oder Verbindungen des Phosphors. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an fluorhaltige Verbindungen in der Zusammensetzung weniger als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gehalt an Verbindungen des Phosphors in der Zusammensetzung weniger als 0,2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Zusammensetzung im Wesentlichen frei, vorzugsweise frei, von in LIBs üblicherweise eingesetzten nicht-wässrigen, aprotischen Lösungsmitteln. Bei diesen Lösungsmitteln kann es sich beispielsweise um Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat oder Propylencarbonat handeln. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an diesen Verbindungen in der Zusammensetzung weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, speziell weniger als 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Die Lithium(I)-haltige Zusammensetzung kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weiteren Behandlungen unterzogen werden, die beispielsweise vor dem Waschschrift vorgenommen werden können, sich an diesen anschließen oder mit diesem kombiniert werden können. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise Elektrolytrückstände oder Graphitrückstände entfernen. Vorzugsweise handelt es sich bei der dieser Behandlung um Erhitzen, Trocknen, Zerkleinern, Mahlen, Sortieren, Sieben, Klassieren, Oxidieren, Sedimentieren, Flotieren und Filtrieren oder Kombinationen hiervon.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform besteht eine solche Behandlung aus einer oxidativen Behandlung. Auf diese Weise lässt sich insbesondere in der Zusammensetzung enthaltenes Graphit entfernen. Alternativ oder zusätzlich kann Graphit auch durch Flotation und/oder Sedimentation aus der Zusammensetzung

abgetrennt werden. Daher ist eine weitere Ausführungsform bevorzugt, in der das erfindungsgemäße Verfahren eine Flotation und/oder Sedimentation umfasst, die vorzugsweise dem Waschen vorgeschaltet ist oder mit dieser kombiniert werden kann. Besonders bevorzugt ist in diesem Fall eine Ausführungsform, in der die Sedimentation, d.h. die Trennung von Graphit und Kathodenaktivmaterial, über den Einsatz einer Schwerflüssigkeit mit einer Dichte, welche zwischen dem abzutrennenden Graphit und dem Kathodenaktivmaterial liegt, durchgeführt wird, wobei das Kathodenaktivmaterial sedimentiert und der Graphit von der Oberfläche der Schwerflüssigkeit abgeschöpft werden kann. Die Schwerflüssigkeit ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Wolframatlösungen.

Die Zusammensetzung liegt vorzugsweise in Pulverform vor. Um eine gewünschte Partikelgröße zu erreichen, kann die Zusammensetzung gemahlen werden, wobei das Mahlen vorzugsweise vor dem Waschschrift a) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt. Entsprechend ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die Zusammensetzung gemahlen wird, vorzugsweise auf eine Partikelgröße von weniger als 200 μm , besonders bevorzugt weniger als 100 μm , bestimmt gemäß ASTM B822.

Die Zusammensetzung wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart eines Reduktionsmittels erhitzt. Die Reduktion wird vorzugsweise in einem für nasse, trockene oder vorgetrocknete Materialien geeigneten Ofen durchgeführt. Bei diesem Ofen handelt es sich vorzugsweise um einen Ofen mit einem statischen oder bewegten Bett. Als geeigneter Ofen für die thermische Behandlung ist insbesondere einer bevorzugt, der ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Drehrohröfen, Wirbelschichtöfen, Etagenöfen, Rollenherdöfen, Tunnelöfen, Herdöfen, Konvertern, Durchschuböfen und Bandöfen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reduktion in einem Drehrohröfen durchgeführt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird die Reduktion in einem Wirbelschichtofen durchgeführt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird die Reduktion in einem Etagenofen durchgeführt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird die Reduktion in einem Rollenherdofen durchgeführt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird die Reduktion in einem Bandofen durchgeführt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird die Reduktion in einem Tunnelofen durchgeführt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird die Reduktion in einem Herdofen durchgeführt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird die Reduktion in einem Konverter durchgeführt.

Der Ofen kann dabei kontinuierlich als auch im Batch-Betrieb betrieben werden.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Reduktion bei nicht mehr als 1000 °C durchzuführen. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die Reduktion bei Temperaturen von 300 °C bis 1200 °C, vorzugsweise 350 °C bis 600 °C, besonders bevorzugt 350 °C bis 450 °C, durchgeführt wird.

Als Reduktionsmittel können insbesondere reduzierend wirkende Gase eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Reduktionsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlenstoff, Methan, SO₂, NH₃ und chemisch verträglichen Gemischen hiervon.

Als besonders effektiv hat sich Wasserstoff erwiesen, so dass eine Ausführungsform besonders bevorzugt ist, in der das Reduktionsmittel Wasserstoff ist. Die Reduktion kann dabei in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt werden, wobei der Anteil an Wasserstoff vorzugsweise 0,1 bis 100 Vol.-%, bezogen auf die Atmosphäre beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Atmosphäre mindestens 50 Vol.-%, besonders mindestens 80 Vol.-%, insbesondere mindestens 90 Vol.-% Wasserstoff, wobei als andere Gase vorzugsweise solche enthalten sind, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Stickstoff, Argon, Wasserdampf, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Mischungen hiervon ausgewählt sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Drehrohrofen oder Etagenofen mit Wasserstoff als Reduktionsmittel durchgeführt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird als Reduktionsmittel Kohlenmonoxid (CO) eingesetzt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird als Reduktionsmittel Schwefeldioxid (SO₂) eingesetzt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird als Reduktionsmittel Ammoniak (NH₃) eingesetzt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird als Reduktionsmittel Kohlenstoff eingesetzt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird als Reduktionsmittel Methan eingesetzt.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird das Reduktionsmittel *in situ* erzeugt. Dies ist insbesondere in den Fällen bevorzugt, in denen die Zusammensetzung Graphit enthält. Auf diese Weise kann dann beispielsweise durch Einleiten von Sauerstoff Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel *in situ* erzeugt werden.

Durch die erfindungsgemäße Reduktion der Zusammensetzung wird das Lithium aus den in der Zusammensetzung enthaltenen Lithiumverbindungen effektiv in, in dem Suspensionsmedium, lösliche Verbindungen umgewandelt, während andere Bestandteile der LIBs wie Nickel, Mangan und Kobalt als unlösliche Bestandteile in dem festen Reduktionsgut verbleiben.

Das nach der reduktiven Behandlung in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Produkt wird in einem nächsten Schritt in eine Suspension überführt, wobei ein organisches oder wässriges Suspensionsmedium verwendet wird. Als organisches Suspensionsmedium sind insbesondere Alkohole bevorzugt. Besonders bevorzugt wird Wasser verwendet.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein festes Reduktionsgut und eine Lithium(I)-haltige Lösung erhalten, die im weiteren Verlauf getrennt voneinander weiterverarbeitet werden können. Daher umfasst das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin einen Trennungsschritt, bei dem eine flüssige Phase, enthaltend darin gelöstes Lithium, und ein fester Filtrationsrückstand erhalten werden.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Trennungsschritt um eine Filtration, Zentrifugierung oder ein auf Sedimentation beruhendes Verfahren, bei dem eine

flüssige Phase, enthaltend darin gelöstes Lithium, und ein fester Rückstand erhalten werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das feste Reduktionsgut eine oder mehrere der Verbindungen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickelmetall, Kobaltmetall, Ni(II)-Verbindungen, Co(II)-Verbindungen und/oder Mn(II)-Verbindungen, wobei zusätzlich Aluminiumoxid und/oder Aluminiumhydroxid enthalten sein können.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet so zum einen den Vorteil, dass die Lithiumverbindungen getrennt von dem verbleibenden Rückstand weiterverarbeitet werden können, so dass relativ hohe Konzentrationen der lithiumhaltigen Verbindung erreicht werden können, wodurch einerseits zunächst die Rückgewinnung des Lithiums sehr wirtschaftlich betrieben werden kann und andererseits das Lithium nicht durch die gesamten folgenden Verfahrensschritte zur Reinigung und Auftrennung des Rückstands mitgeschleppt wird.

Im Folgenden wird auf die getrennte Aufarbeitung der flüssigen Phase und des Rückstands näher eingegangen.

i) Flüssige Phase

Das Lithium liegt in der flüssigen Phase vorzugsweise in Form einer wasserlöslichen Verbindung vor, insbesondere in einer Form, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithiumhydroxid, Lithiumhydrogencarbonat und Lithiumsulfat.

Je nach eingesetzter Zusammensetzung und Verfahrensführung kann die flüssige Phase neben den Lithiumverbindungen auch lösliche Aluminiumverbindungen enthalten. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der die flüssige Phase weiterhin Aluminiumverbindungen enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die flüssige Phase einer weiteren Behandlung zur Isolation des Lithiums unterzogen. Dabei wird das Lithium vorzugsweise aus der flüssigen Phase durch Ausfällung extrahiert, vorzugsweise mittels Karbonatisierung. Die Karbonatisierung erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit Na_2CO_3 oder CO_2 .

In der flüssigen Phase gegebenenfalls anwesende Aluminiumverbindungen werden vorzugsweise durch eine entsprechende Einstellung des pH-Werts in Form von Aluminiumhydroxid ausgefällt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in der flüssigen Phase gelöstes Lithium und Aluminium durch Behandeln mit CO_2 voneinander getrennt.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Lithium wenigstens teilweise in Form seines Hydroxids und eventuell anwesendes Aluminium als Lithiumaluminat vor. In diesen Fällen werden Lithium und Aluminium vorzugsweise dadurch getrennt, dass die flüssige Phase mit CO_2 behandelt wird. Auf diese Weise kann bei geeigneter Verfahrensführung in einem ersten Schritt das Aluminium in Form von Aluminiumhydroxid ausgefällt werden, während das Lithium in Form von Lithiumhydrogencarbonat in Lösung verbleibt. Dieses kann dann in einem anschließenden Schritt in Form von Lithiumcarbonat isoliert werden. Überraschenderweise konnte die Abtrennung auf diese Weise vorgenommen werden, ohne dass nennenswerte Verluste an Li_2CO_3 beobachtet wurden.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform liegt das Lithium zumindest teilweise in Form eines Salzes einer Mineralsäure, vorzugsweise als Sulfat, und eventuell anwesendes Aluminium als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vor. In diesen Fällen wird das Aluminium vorzugsweise zunächst durch eine partielle Neutralisation beziehungsweise entsprechende Einstellung des pH-Werts als $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefällt, anschließend abgetrennt und gewaschen und auf diese Art und Weise vom Lithium geschieden.

ii) fester Rückstand

Als fester Rückstand bleiben insbesondere die Elemente Kobalt, Nickel, Mangan und gegebenenfalls Aluminium zurück. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Rückstand eines oder mehrere der Elemente enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Cobalt, Mangan, deren Legierungen, deren Oxide und deren Hydroxide sowie Mischungen hiervon, wobei die Elemente auch in Form von Mischoxiden oder Mischhydroxiden vorliegen können.

Um die im Rückstand verbleibenden Elemente zu isolieren, wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Rückstand zur Auftrennung in seine Bestandteile weiteren Trennverfahren unterzogen. Die weitere Aufarbeitung richtet sich dabei danach, in welcher Form die Elemente im Rückstand vorliegen, wobei verschiedene Verfahren auch miteinander kombiniert werden können. Der Fachmann ist sich darüber bewusst, dass der Rückstand nicht auf die folgend beschriebenen Ausführungsformen beschränkt ist und diese dem Fachmann

lediglich eine vorteilhafte Lehre an die Hand geben sollen, wie die im Rückstand verbleibenden Elemente Nickel, Kobalt, Mangan und gegebenenfalls Aluminium extrahiert werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Rückstand eines oder mehrere der Elemente, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Cobalt, Mangan, deren Legierungen, deren Oxide, deren Hydroxide oder Mischungen hiervon.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Rückstand folgendes:

- Nickel in der Oxidationsstufe +II und/oder 0, besonders bevorzugt in der Oxidationsstufe 0;
- Kobalt in der Oxidationsstufe +II und/oder 0, besonders bevorzugt in der Oxidationsstufe 0;
- Mangan in der Oxidationsstufe +II
- gegebenenfalls Aluminium in der Oxidationsstufe +III.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform weist der Rückstand vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% Lithium, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Lithium und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% Lithium und ganz besonders weniger als 0,1 Gew.-% Lithium auf, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Rückstands.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält oder besteht der Rückstand aus Nickel und Kobalt in metallischer Form und Mangan in Form seines Oxids und/oder Hydroxids.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Rückstand mittels mindestens einem der Verfahren weiterverarbeitet, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Behandlung mit Mineralsäuren, magnetische Trennverfahren, Sedimentation, Filtration, Solvent-Extraktion oder pH-Wert gesteuerte Fällung.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt das erfindungsgemäße Verfahren ohne einen Fest-Fest-Trennschritt zur Abtrennung von Nickel und/oder Cobalt aus dem Filtrerrückstand aus.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Rückstand mit Mineralsäuren zu behandeln. Auf diese Weise können die Elemente in Form ihrer entsprechenden Salze in Lösung gebracht und so extrahiert werden. Bei den Mineralsäuren handelt

es sich vorzugsweise um Salzsäure oder Schwefelsäure. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Filtrationsrückstand mit Mineralsäuren behandelt wird. Aus der so erhaltenen Lösung kann Aluminium durch entsprechende Einstellung des pH-Werts in Form seines Hydroxids ausgefällt und abgetrennt werden, während die weiteren Elemente Nickel, Kobalt und Mangan in Lösung verbleiben. Die verbleibenden Elemente können dann beispielsweise mittels Solvent-Extraktion aufgetrennt werden. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Rückstand mit einer Mineralsäure behandelt wird, die erhaltene Lösung vorzugsweise auf einen pH-Wert von 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4 eingestellt wird, um Aluminium in Form seines Hydroxids auszufällen, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die zurückbleibende flüssige Phase einer Solvent-Extraktion unterzogen wird.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform wird die erhaltene flüssige Phase bei Beachtung des pH-Werts weiterhin mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise H_2O_2 behandelt. Auf diese Weise kann das in der flüssigen Phase enthaltene Mangan abgetrennt werden, während die Elemente Nickel und Kobalt in Lösung verbleiben. Die nach Abtrennung des Mangans verbleibenden Elemente Nickel und Kobalt können durch weitere Schritte getrennt und zur Herstellung reiner Nickel- und Kobaltverbindungen verwendet werden oder zur Fällung von hydroxidischen oder karbonatischen Präkursoren für die Herstellung von Kathodenmaterial für Lithiumbatterien, insbesondere LIBs, verwendet werden. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Rückstand mit einer Mineralsäure behandelt wird, die erhaltene Lösung vorzugsweise auf einen pH-Wert von 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4, eingestellt wird, um Aluminium in Form seines Hydroxids auszufällen, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die zurückbleibende flüssige Phase bei Beibehaltung des pH-Werts mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise H_2O_2 , behandelt wird, um Mangan zu separieren, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die verbleibende flüssige Phase zur weiteren Trennung von Nickel und Kobalt weiterverarbeitet wird.

Für die Fälle, in denen die Elemente Nickel und Kobalt im Rückstand in ihrer metallischen Form und Mangan und Aluminium in Form ihrer Oxide und/oder Hydroxyde vorliegen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Rückstand durch pH-gesteuerte Zugabe von Mineralsäure in eine, vorzugsweise wässrige, Suspension zu überführen, aus der die Elemente Nickel und Kobalt in metallischer Form von der Al- und Mn-haltigen Lösung abgetrennt werden. Die in Lösung

verbleibenden Elemente Mangan und Aluminium können dann nach bekannten Verfahren extrahiert werden. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Rückstand durch Behandlung mit Mineralsäure in eine vorzugsweise wässrige Suspension überführt wird und die Elemente Nickel und Kobalt in metallischer Form im Filtrationsrückstand verbleiben, welche anschließend unter stärker sauren Bedingungen ebenfalls in Mineralsäuren vollständig in Lösung gebracht werden.

Für die Fälle, in denen Aluminium in Form seines Hydroxids im Rückstand vorliegt, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Aluminium durch Alkalilaugung zu extrahieren und die Metalle abzutrennen. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Rückstand einer alkalischen Laugung unterzogen wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird Lithium in Form seines Salzes oder Hydroxids erhalten, die in hoch-konzentrierten Lösungen vorliegen können. Entsprechend kann das mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Lithium dem Wertstoffkreislauf zur weiteren Verwendung zugeführt werden. Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäß erhaltenen Lithiums in der Herstellung von Lithiumbatterien, wiederaufladbaren Lithium-Batterien und Lithium-Akkumulatoren, wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Ionen-Akkumulatoren und/oder wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Batterien und Lithium-Polymer-Akkumulatoren und anderen Lithium enthaltenden elektrochemischen Zellen.

Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung des mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Lithiums zur Herstellung von Lithiummetall und/oder Lithiumoxid.

Eine weitere bevorzugte Verwendung des mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Lithiums ist dessen Einsatz in der Glas- und Keramikindustrie, als Schmelzzusatz bei der Aluminiumherstellung und/oder als Flussmittel bei der Emaille-Herstellung sowie in der Herstellung von Antidepressiva.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele und der folgenden Figuren verdeutlicht werden, wobei diese keinesfalls als Einschränkung des Erfindungsgedanken zu verstehen sind.

Im Rahmen der folgenden Beispiele wurden die folgenden Analysemethoden wie angegeben herangezogen:

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry: Li

Pyrohydrolyse, Potentiometrie: F

Verbrennungsanalyse: C

Trägergasheiextraktion: O

Röntgenfluoreszenzanalyse: Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, P

Beispiel 1:

1000 g einer beispielhaften metallurgischen Zusammensetzung $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in Pulverform wurden in Gegenwart von Wasserstoff in einem Ofen erhitzt. Nach Ende der Reaktion wurde das Reduktionsgut abgekühlt und in Wasser suspendiert. Die Suspension wurde so lange gerührt, bis Lithium vollständig in Lösung vorlag. Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zusammengefasst. Zum Vergleich sind in der rechten Spalte „konventionell“ der Tabelle 1 die Werte angegeben, die mittels eines herkömmlichen Verfahrens, wie es beispielsweise in Figur 1 dargestellt ist, erhalten werden. Die Werte in Klammern bezeichnen dabei jeweils den unlöslichen Rückstand bezeichnet mit M = Ni, Co, Mn.

Tabelle 1

erfindungsgemäß		konventionell	
Suspension	1,7 L	Suspension	-
Feststoffe	379 g/L	Feststoffe	-
(M)	346 g/L	(M)	-
LiOH	144 g/L	LiOH	-
Li ₂ SO ₄	-	Li ₂ SO ₄	-
Lösung	1,6 L	Lösung	10,4 L
MeSO ₄	-	MeSO ₄	154 g/L
(M)	-	(M)	58 g/L
LiOH	152 g/L	LiOH	-
Li ₂ SO ₄	-	Li ₂ SO ₄	55 g/L
(Li)	44,2 g/L	(Li)	6,9 g/L

Die Gegenüberstellung in der Tabelle zeigt die deutliche Verbesserung, die das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber den herkömmlichen Verfahren erzielt. So ist klar zu erkennen, dass sich gemäß dem konventionellen Verfahren die Übergangsmetalle zusammen mit Lithium in Lösung befinden, während das erfindungsgemäße Verfahren eine Abtrennung der Übergangsmetalle in Form von Feststoffen erlaubt, während Lithium in Lösung verbleibt. Weiterhin zeigt die Tabelle die gesteigerte Li-Konzentration, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht wird. Bei dem konventionellen Verfahren ist die Li-Konzentration um einen Faktor 6,4 niedriger und naturgemäß liegen die Übergangsmetalle entsprechend der Ausgangsverbindung in Bezug auf Li im molaren Verhältnis von 1 zu 1 vor.

Beispiel 2:

Schritt a) Waschen

500 g einer Schwarzmasse mit der Zusammensetzung

Li (3,21 Gew.-%), Al (1,02 Gew.-%), Co (3,34 Gew.-%), Cu (1,27 Gew.-%), Fe (<0,1 Gew.-%), Mn (1,95 Gew.-%), Ni (20,6 Gew.-%), P (0,24 Gew.-%), F (2,41 Gew.-%), O (19,2 Gew.-%), C (46,84 Gew.-%), bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,

wurden in 1 L VE-Wasser unter Rühren für 30 Minuten aufgeschlämmt, filtriert und bei 80 °C getrocknet. Auf diese Weise wurden 450,9 g getrocknete, gewaschene Schwarzmasse erhalten.

Schritt b) Reduktive Behandlung

40 g der in Schritt a) erhaltenen gewaschenen Schwarzmasse wurden in einem Alsintschiffchen in einem Rohrofen platziert und nach Spülen mit Stickstoff unter einem reinem Wasserstoffstrom (240 L/h) auf 400 °C erhitzt. Die Temperatur wurde für 360 Minuten konstant gehalten und der Ofen danach unter Wasserstoffstrom auf RT abkühlen gelassen. Es wurden 36,8 g Reduktionsgut erhalten.

Schritt c) Suspendieren

Es wurden 20 g des in Schritt b) erhaltenen Reduktionsguts unter Rühren in 50 mL VE-Wasser suspendiert.

Schritt d) Abtrennen des festen Reduktionsguts

Die in Schritt c) erhaltene Suspension wurde filtriert und der Filtrationsrückstand mehrere Male mit insgesamt 450 mL VE-Wasser gewaschen, bis die Waschlösung nicht mehr basisch war. Es wurden 17,8 g trockener Rückstand und 500 mL Filtratlösung erhalten, wobei der Rückstand 0,16 Gew.-% Li und die Filtratlösung 0,67 g Li enthielten. Dies entspricht einer Li-Rückgewinnung von 95,9 % bezogen auf den Li-Gehalt im Rückstand beziehungsweise 96,0 % gemäß dem Li-Gehalt in der Filtratlösung, bezogen auf die ursprüngliche Lithiummenge in der eingesetzten Schwarzmasse. Die gute Übereinstimmung der Ausbeuten gemäß der beiden Bestimmungsmethoden verifiziert die verwendeten Analysemethoden und bestätigt dadurch die effektive Rückgewinnung von Lithium durch das erfindungsgemäße Verfahren.

Beispiel 3:

Schritt a) Waschen

400 g einer Schwarzmasse mit der Zusammensetzung

Li (3,21 Gew.-%), Al (1,02 Gew.-%), Co (3,34 Gew.-%), Cu (1,27 Gew.-%), Fe (<0,1 Gew.-%), Mn (1,95 Gew.-%), Ni (20,6 Gew.-%), P (0,24 Gew.-%), F (2,41 Gew.-%), O (19,2 Gew.-%), C (46,84 Gew.-%), bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,

wurden in 3,3 L Natronlauge mit einer Konzentration von 200 g/L unter Rühren auf 50 °C erhitzt und bei konstanter Temperatur für 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Schwarzmasse filtriert, mit 3,7 L VE-Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Es wurden 366,1 g getrockneter, gewaschener Schwarzmasse erhalten.

Schritt b) Reduktive Behandlung

40 g der in Schritt a) erhaltenen gewaschenen Schwarzmasse wurden in einem Alsintschiffchen in einem Rohrofen platziert und nach Spülen mit Stickstoff unter einem reinem Wasserstoffstrom (240 L/h) auf 400 °C erhitzt. Die Temperatur wurde für 360 Minuten konstant gehalten und der Ofen danach unter Wasserstoffstrom auf RT abkühlen gelassen. Es wurden 37,1 g Produkt erhalten.

Schritt c) Suspendieren

36 g des in Schritt b) erhaltene Produkt wurden unter Rühren in 100 mL VE-Wasser suspendiert.

Schritt d) Abtrennen des festen Reduktionsguts

Die in Schritt c) erhaltene Suspension wurde filtriert und der Filtrationsrückstand mehrere Male mit insgesamt 1,9 L VE-Wasser gewaschen, bis die Waschlösung nicht mehr basisch war. Es wurden 32,4 g trockener Rückstand und 2000 mL Filtratlösung erhalten, wobei der Rückstand 0,16 Gew.-% Li und die Filtratlösung 1,24 g Li enthielten. Dies entspricht einer Li-Rückgewinnung von 95,9 % gemäß dem Li-Gehalt im Rückstand bzw. 99,4 % gemäß dem Li-Gehalt in der Filtratlösung, bezogen auf die ursprüngliche Lithiummenge in der eingesetzten Schwarzmasse. Die gute Übereinstimmung der Ausbeuten gemäß den verschiedenen Bestimmungsmethoden verifiziert die verwendeten Analysemethoden und bestätigt dadurch die effektive Rückgewinnung von Lithium durch das erfindungsgemäße Verfahren.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

40 g einer Schwarzmasse mit der Zusammensetzung

Li (3,21 Gew.-%), Al (1,02 Gew.-%), Co (3,34 Gew.-%), Cu (1,27 Gew.-%), Fe (<0,1 Gew.-%), Mn (1,95 Gew.-%), Ni (20,6 Gew.-%), P (0,24 Gew.-%), F (2,41 Gew.-%), O (19,2 Gew.-%), C (46,84 Gew.-%), bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,

wurden ohne vorherige Waschung unter reduzierenden Bedingungen erhitzt.

Dazu wurde die Schwarzmasse in einem Alsintschiffchen in einem Rohrofen platziert und nach Spülen mit Stickstoff unter einem reinem Wasserstoffstrom (240 L/h) auf 400 °C erhitzt. Die Temperatur wurde für 360 Minuten konstant gehalten und der Ofen danach unter Wasserstoffstrom auf RT abkühlen gelassen. Es wurden 34,5 g Produkt erhalten.

20 g dieses Produkts wurden unter Rühren in 50 mL VE-Wasser suspendiert und die erhaltene Suspension wurde filtriert und der Filtrationsrückstand mehrere Male mit insgesamt 450 mL VE-Wasser gewaschen, bis die Waschlösung nicht mehr basisch war. Es wurden 18,1 g trockener Rückstand und 500 mL Filtratlösung erhalten, wobei der Rückstand 1,08 Gew.-% Li und die Filtratlösung 0,52 g Li enthielten. Dies entspricht einer Li-Rückgewinnung von 73,8 % gemäß dem Li-

Gehalt im Rückstand bzw. 69,6 % gemäß dem Li-Gehalt in der Filtratlösung, bezogen auf die ursprüngliche Lithiummenge in der eingesetzten Schwarzmasse. Die gute Übereinstimmung der Ausbeuten verifiziert die verwendeten Analysemethoden.

Wie ein Vergleich der Daten der erfindungsgemäßen Beispiele 2 und 3 mit denen des Vergleichsbeispiels 4 zeigt, konnte durch das erfindungsgemäße Verfahren die Ausbeute an zurückgewonnenem Lithium aus den Batterieabfällen deutlich erhöht werden. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt somit eine effektive Methode zur Aufarbeitung von verbrauchter LIBs dar und erlaubt die Wiedereinführung der wertvollen Rohstoffe in einen nachhaltigen Wertstoffkreislauf.

Beschreibung der Figuren:

Figur 1 zeigt den schematischen Ablauf eines herkömmlichen Trennungsverfahrens, wie es in der Aufbereitung von Batterieabfällen eingesetzt wird, insbesondere zur Rückgewinnung der Elemente Kobalt, Nickel, Mangan und Lithium. Dabei wird zunächst eine metallurgische Zusammensetzung durch sauren Aufschluss mit H_2SO_4 in Lösung gebracht und die Elemente nacheinander ausgefällt. Wie der Übersicht zu entnehmen ist, werden die Elemente Kobalt und Nickel in einer gemeinsamen Fällung extrahiert, gefolgt von Mangan und Lithium. Das Verfahren weist den Nachteil auf, dass Lithium als letztes Element abgetrennt wird und so bei den vorangehenden Fällungen als Störelement vorliegt.

Figur 2 zeigt den schematischen Ablauf eines herkömmlichen Trennungsverfahrens, wie es in der Aufbereitung von Batterieabfällen eingesetzt wird, insbesondere zur Rückgewinnung der Elemente Kobalt, Nickel, Mangan und Lithium. Dabei wird zunächst eine metallurgische Zusammensetzung durch sauren Aufschluss mit H_2SO_4 in Lösung gebracht und die Elemente Mangan, Kobalt und Nickel durch aufeinander folgende Solvent-Extraktionen getrennt. Auch hier wird Lithium erst aus dem Rückstand der vorangehenden Reaktionen extrahiert, was zu einem deutlichen Ausbeuteverlust führt.

Figur 3 zeigt eine schematische Übersicht über eine beispielhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der eine beispielhafte Zusammensetzung, welche stellvertretend zu einer gewaschenen Schwarzmasse angegeben ist, in Gegenwart von Wasserstoff als Reduktionsmittel in einem Ofen erhitzt wird. Das erhaltene Reduktionsgut wird abgekühlt und in Wasser suspendiert. Durch

Filtration des Feststoffs wird ein Rückstand I erhalten, der Nickel, Kobalt und Mangan enthält, und ein Filtrat I, das das gelöste LiOH enthält. Dieses wird durch Zugabe von CO₂ in Form seines Karbonats ausgefällt. Nach Abtrennung des Lithiums kann die weitere Aufarbeitung und Trennung von Nickel, Kobalt und Mangan ohne störende Einflüsse des Lithiums erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren, wie in Figur 3 beschrieben, bietet verschiedene Ansatzpunkte, an denen die Wertstoffe in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden können. So kann beispielsweise die Lithiumsulfatlösung (Filtrat II) bei einem Li-Produzenten elektrolytisch in LiOH-Lauge und verdünnte Schwefelsäure zerlegt werden. Der Li-Produzent gewinnt dann aus der LiOH-Lauge festes LiOH·H₂O für den Wiedereinsatz zur Herstellung von Kathodenmaterialien, insbesondere NCA-Kathodenmaterialien, und gibt die Schwefelsäure an den Verarbeiter der Übergangsmetalle zurück. Auf diese Weise lässt sich ein nachhaltiger Kreislauf etablieren.

Figur 4 zeigt eine beispielhafte Aufarbeitung des nach bei der Auslaugung erhaltenen wässrigen Filtrats, in dem Lithium in Form seines Hydroxids und Aluminium in Form von Lithiumaluminat vorliegt (Filtrat I), wie es beispielsweise in dem in Figur 4 beschriebenen Verfahren erhalten wird. Das Filtrat I wird mit einer geeigneten Menge CO₂ im Unterschuss versetzt und entstehendes Lithiumcarbonat abgetrennt (Rückstand II), wobei ein Filtrat II erhalten wird. Durch Zuführung von weiterem CO₂ wird in dem Filtrat II verbleibendes Lithiumhydroxid und Lithiumaluminat getrennt, wobei die Zugabe derart gesteuert wird, das Aluminat in Form seines Hydroxids ausgefällt und dann abfiltriert wird (Rückstand III), während Lithium in Form von Lithiumhydrogencarbonat in Lösung verbleibt (Filtrat III), welches durch Erwärmen in Lithiumcarbonat überführt und so ausgefällt wird. Das dabei entstehende CO₂ kann dem Kreislauf wieder zugeführt werden. Auf diese Weise wird eine effiziente und einfache Trennung von Lithium und Aluminium aus dem Filtrat I erreicht.

Figur 5 zeigt eine alternative Extraktion von Aluminium und Lithium aus dem erfindungsgemäß erhaltenen Filtrat I. Das Filtrat I wird mit CO₂ im Überschuss versetzt, so dass Aluminium in Form seines Hydroxids ausgefällt wird (Rückstand II), während das Lithium in Form von Lithiumhydrogencarbonat in Lösung verbleibt (Filtrat II). Nachdem das Aluminiumhydroxid abfiltriert ist, kann die verbleibende Lösung erwärmt werden, wodurch das Lithiumhydrogencarbonat in

Lithiumcarbonat übergeht und ausfällt. Das dabei entstehende CO₂ kann dem Kreislauf wieder zugeführt werden.

Wie die Figuren verdeutlichen, bietet das erfindungsgemäße Verfahren einen einfachen und nachhaltigen Weg zur Rückgewinnung der verschiedenen Wertstoffe aus Aktivmaterialien verbrauchter Batterien. Eine aufwendige Handhabung von flüssigen metallischen Phasen und Schlacke entfällt somit.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Recyceln von LIB-Materialien, umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Waschen einer Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung, wobei die Lithium(I)-haltige Zusammensetzung aus gebrauchten Lithium-Ionen-Batterien gewonnen wird;
 - b) Erhitzen einer Lithium(I)-haltigen Zusammensetzung in Gegenwart eines Reduktionsmittels,
 - c) Suspendieren des in Schritt a) erhaltenen Produkts in einem wässrigen oder organischen Suspensionsmedium unter Erhalt eines festen Reduktionsguts und einer Lithium(I)-haltigen Lösung und
 - d) Abtrennen des festen Reduktionsguts von der Lithium(I)-haltigen Lösung.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser oder eine wässrige Lösung als Waschmedium in Schritt a) verwendet wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine basische wässrige Lösung verwendet wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass pH-Wert des Waschmediums durch Zugabe von einer basisch-reagierenden anorganischen Verbindung, vorzugsweise Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide und besonders bevorzugt Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid oder Ammoniak, eingestellt wird.
5. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei einer Temperatur von 300 bis 1200 °C, vorzugsweise 400 bis 700 °C durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung und/oder das Reduktionsgut, insbesondere das Reduktionsgut, in Form eines Pulvers vorliegt.
7. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung aus gebrauchten LIBs, Produktionsabfällen und Nebenausbeuten, die bei der Herstellung von LIBs

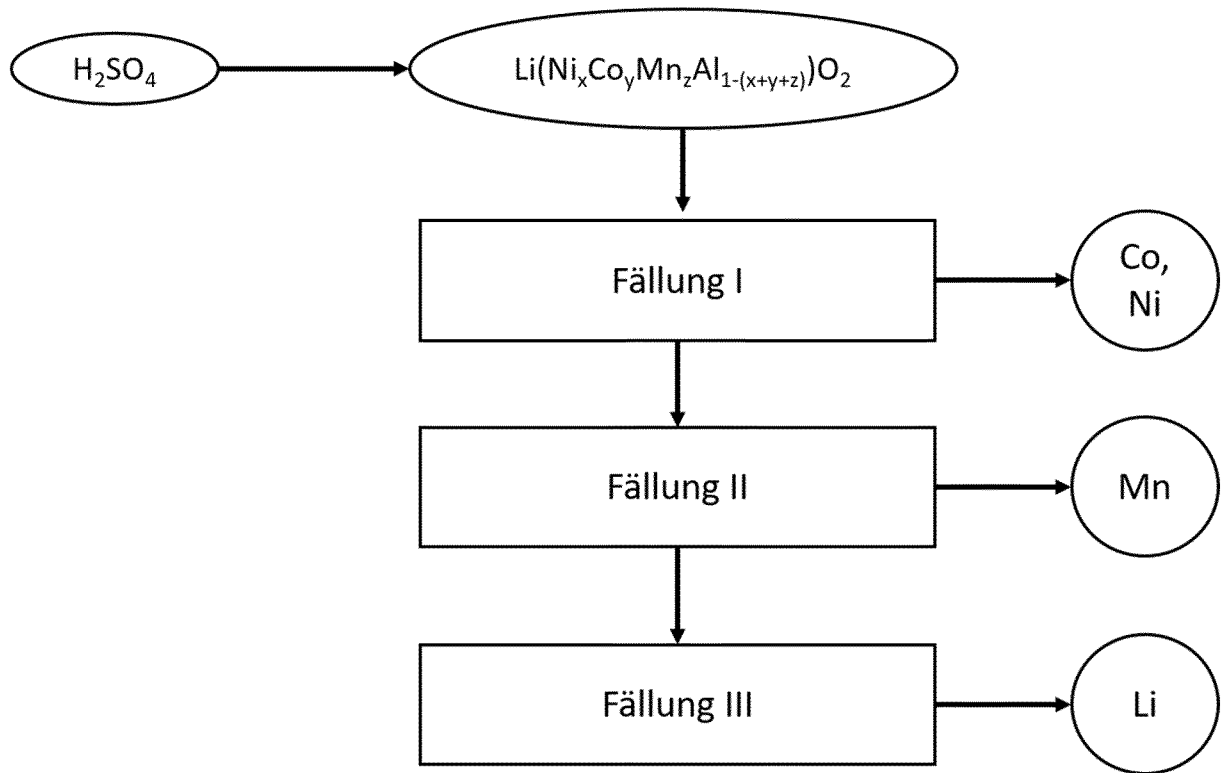
- anfallen, insbesondere bei der Herstellung der Elektrodenmaterialien, gewonnen wird oder aus diesen besteht.
8. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Zusammensetzung um Schwarzmasse handelt.
 9. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Lithium in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
 10. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens eine der Verbindungen enthält oder, vorzugsweise mittels Pyrolyse, aus dieser gewonnen wird, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus LiMO_2 -Schichtstrukturen mit bevorzugt $M = \text{Ni, Co, Mn}$ und/oder Al , insbesondere LiCo-Oxide (LCO) , $\text{Li(Ni/Co)-Oxide (LNCO)}$, $\text{Li(Ni/Co/Mn)-Oxide (LNCMO)}$, $\text{Li(Ni/Co/Al)-Oxide (LNCAO)}$, $\text{Li(Ni/Al)-Oxide (LNAO)}$, $\text{Li(Ni/Mn)-Oxide (LNMO)}$ oder LiM_2O_4 -Spinellstrukturen mit bevorzugt $M = \text{Ni, Co}$ und/oder Mn , gegebenenfalls mit Al -Dotierung, oder reinen oder dotierten LiFe-Phosphaten , oder beliebigen Mischungen hiervon besteht.
 11. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens eine der Verbindungen enthält oder wird aus dieser gewonnen, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus LCOs , insbesondere LiCoO_2 , NMCs , insbesondere $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, NCAs mit $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$, vor allem $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ sowie LiMn_2O_4 -Spinellen und LFP , insbesondere LiFePO_4 .
 12. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion in einem Ofen mit statischem oder bewegtem Bett durchgeführt wird.
 13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion in einem Ofen durchgeführt wird, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Drehrohröfen, Wirbelschichtöfen, Etagenöfen,

Rollenherdöfen, Tunnelöfen, Herdöfen, Durchschuböfen, Konvertern und Bandöfen.

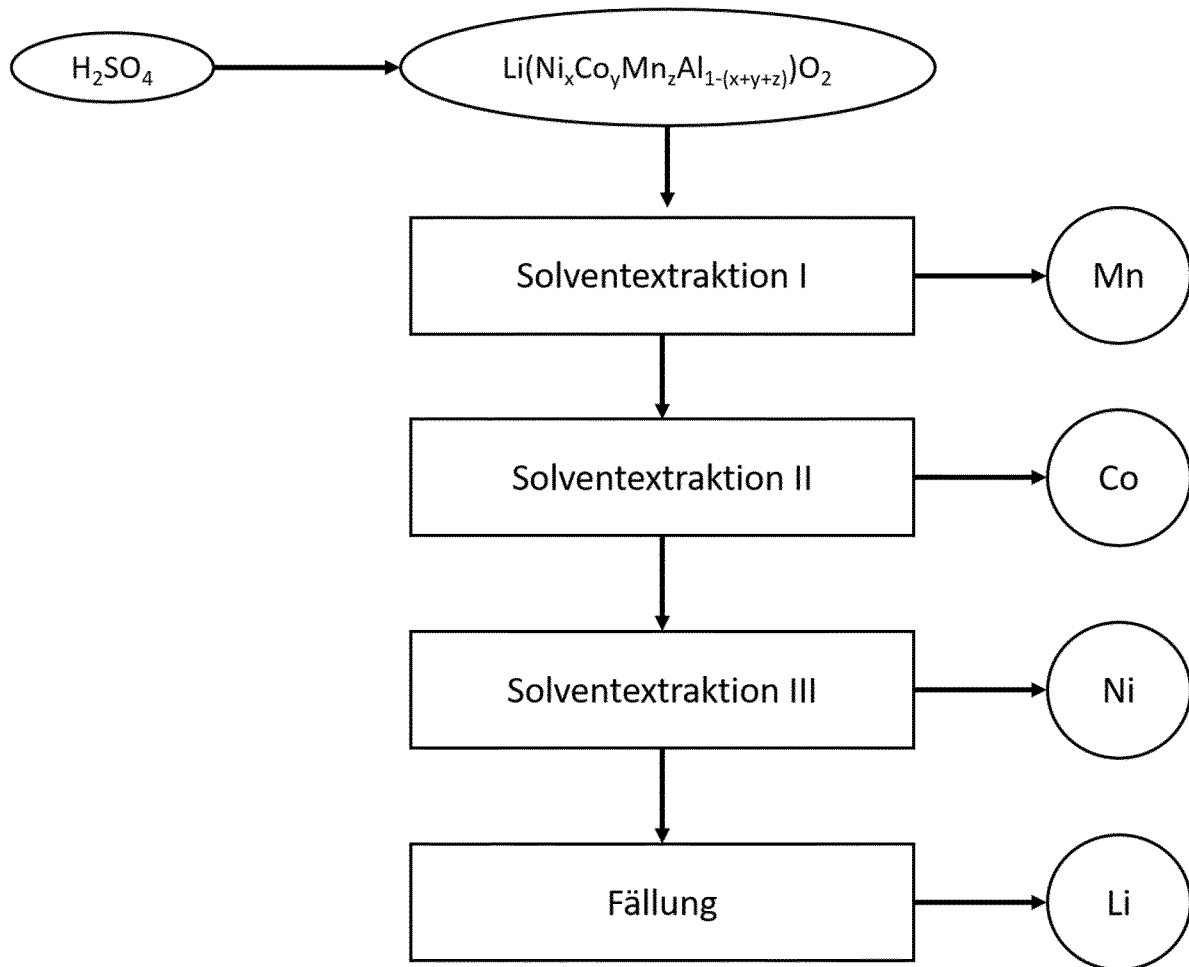
14. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion in einem Drehrohrofen oder Etagenofen durchgeführt wird.
15. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlenstoff, Methan, SO_2 , NH_3 oder Gemischen hiervon.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Wasserstoff ist.
17. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Kohlenmonoxid (CO) ist.
18. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Schwefeldioxid (SO_2) ist.
19. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Ammoniak (NH_3) ist.
20. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Kohlenstoff ist.
21. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Methan ist.
22. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Reduktionsgut eine oder mehrere der Verbindungen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickelmetall, Kobaltmetall, Ni(II)-Verbindungen, Co(II)-Verbindungen und/oder Mn(II)-Verbindungen, wobei zusätzlich Aluminiumoxid und/oder Aluminiumhydroxid enthalten sein können.
23. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Trennungsschritt d) um eine Filtration, Zentrifugierung oder ein auf Sedimentation beruhendes Verfahren handelt, bei dem eine flüssige Phase, enthaltend darin gelöstes Lithium, und ein fester Rückstand erhalten werden.

24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium mittels Ausfällung, vorzugsweise durch Karbonatisierung, aus der flüssigen Phase extrahiert wird.
25. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass in der flüssigen Phase gelöstes Lithium und Aluminium durch Behandeln mit CO₂ voneinander getrennt werden.
26. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der feste Rückstand eines oder mehrerer der Elemente enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Cobalt, Mangan, deren Legierungen, deren Oxide, deren Hydroxide oder Mischungen hiervon, wobei die Elemente auch in Form von Mischoxiden und Mischhydroxiden vorliegen können.
27. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass der feste Rückstand folgendes umfasst:
 - Nickel in der Oxidationsstufe +II und/oder 0, bevorzugt in der Oxidationsstufe 0;
 - Kobalt in der Oxidationsstufe +II und/oder 0, bevorzugt in der Oxidationsstufe 0;
 - Mangan in der Oxidationsstufe +II;
 - gegebenenfalls Aluminium in der Oxidationsstufe +III.
28. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand Nickel und Kobalt in metallischer Form und Mangan in Form seines Oxids und/oder Hydroxids enthält oder daraus besteht.
29. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand mittels mindestens einem der Verfahren weiterverarbeitet wird, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Behandlung mit Mineralsäuren, magnetische Trennverfahren, Sedimentation, Filtration, Solvent-Extraktion oder pH-Wert gesteuerte Fällung.
30. Verfahren gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand mit einer Mineralsäure, behandelt wird, die erhaltene Lösung vorzugsweise auf einen pH-Wert von 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4,

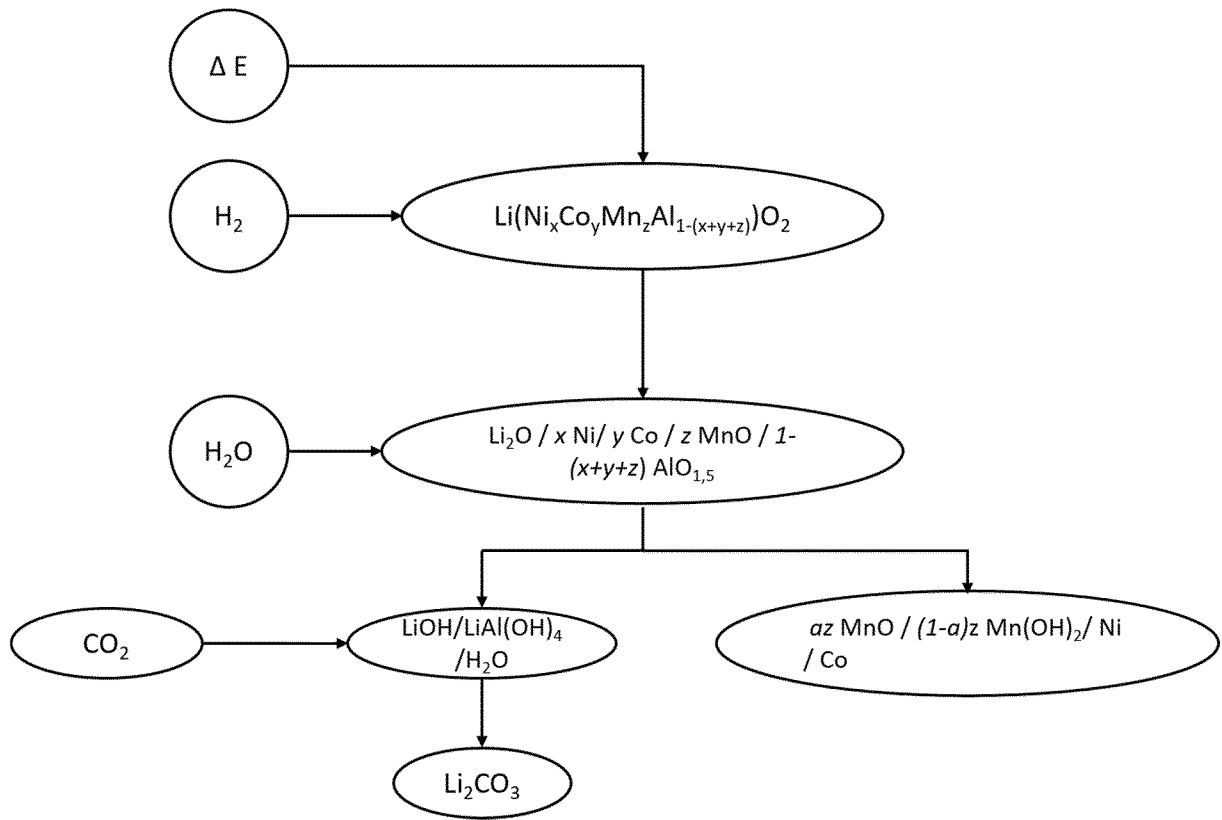
- eingestellt wird, um Aluminium in Form seines Hydroxids auszufällen, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die verbleibende flüssige Phase einer Solvent-Extraktion unterzogen wird.
31. Verfahren gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand mit einer Mineralsäure behandelt wird, die erhaltene Lösung vorzugsweise auf einen pH-Wert von 2 bis 5, insbesondere 3 bis 4, eingestellt wird, um Aluminium in Form seines Hydroxids auszufällen, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und die flüssige Phase bei Beibehaltung des pH-Werts mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise H_2O_2 , behandelt wird, um Mangan zu separieren, der erhaltene Niederschlag abgetrennt und erhaltene flüssige Phase zur weiteren Trennung von Nickel und Kobalt weiterverarbeitet wird.
 32. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand durch Behandlung mit Mineralsäure in eine vorzugsweise wässrige Suspension überführt wird und die Elemente Nickel und Kobalt in Form ihrer Metalle abgetrennt werden.
 33. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand einer alkalischen Laugung unterzogen wird.
 34. Verwendung von mittels eines Verfahrens gemäß Anspruch 1 erhaltenen Lithiums in der Herstellung von Lithiumbatterien, wiederaufladbaren Lithium-Batterien und Lithium-Akkumulatoren, wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Ionen-Akkumulatoren und/oder wiederaufladbaren Lithium-Polymer-Batterien und Lithium-Polymer-Akkumulatoren und anderen Lithium enthaltenden elektrochemischen Zellen.
 35. Verwendung gemäß Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium zur Herstellung von Lithiummetall und/oder Lithiumoxid verwendet wird.
 36. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium in der Glas- und Keramikindustrie, als Schmelzzusatz bei der Aluminiumherstellung, als Flussmittel bei der Emaille-Herstellung und/oder in der Herstellung von Antidepressiva verwendet wird.



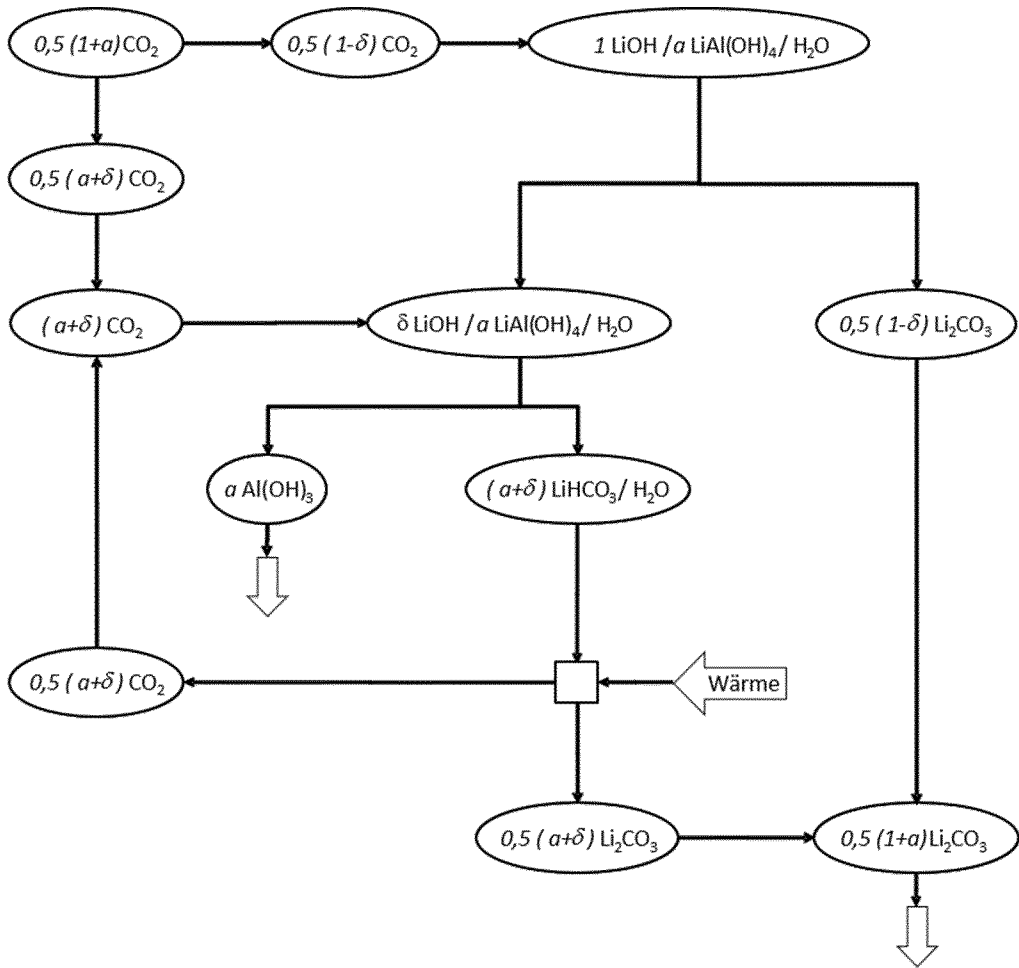
Figur 1



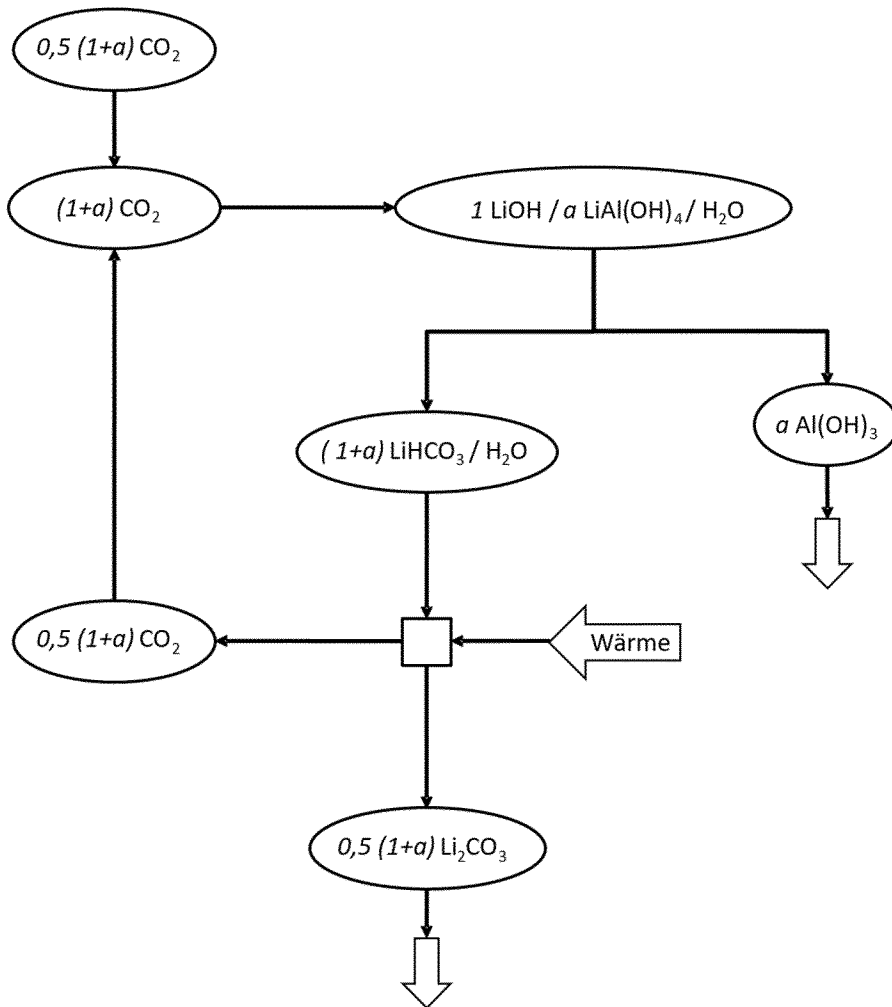
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/066850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C22B 1/00</i> (2006.01)i; <i>C22B 7/00</i> (2006.01)i; <i>C22B 26/12</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/54</i> (2006.01)i; <i>C22B 1/02</i> (2006.01)i; <i>C22B 3/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22B; H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020011765 A1 (BASF SE [DE]) 16 January 2020 (2020-01-16)	1-3,5-17,20, 22-24,26-36
A	page 2, line 29 - page 18, line 35; example 1	4
X	HU JUNTAO ET AL. "A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 351, 29 March 2017 (2017-03-29), pages 192-199 DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2017.03.093 ISSN: 0378-7753, XP029972290	1-3,5,12-15,20, 22-24,26-29,34-36
A	pages 192-198; figures 1,4,6-8; table 1	4
X	CN 108539309 A (FANG JIACHENG) 14 September 2018 (2018-09-14)	1-3,5-16,20,22- 27,29-31,33-36
A	paragraphs [0005] - [0027]; examples 1-3	4
X	WO 2020212587 A1 (UMICORE NV [BE]) 22 October 2020 (2020-10-22)	1-3,5-36
	page 3, line 15 - page 9, line 31; claims 1,2,3,4,5,8; example 2	
<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: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 October 2022		Date of mailing of the international search report 04 November 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Panitz, J Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/066850

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109652655 A (SHENYANG RES INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY CO LTD ET AL.) 19 April 2019 (2019-04-19)	1-3,5-15,17,20,22-36
Y	paragraphs [0004] - [0017]; example 3	3,4
A		16,18,19,21
X	CN 107324392 A (HUNAN BRUNP RECYCLING TECH CO LTD ET AL.) 07 November 2017 (2017-11-07)	1-3,5-24,26,34-36
	paragraphs [0007] - [0019]; examples 1,2	
X	PRATIMA MESHARAM ET AL. "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review" <i>HYDROMETALLURGY</i> , NL, Vol. 150, 01 December 2014 (2014-12-01), pages 192-208 DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.10.012 ISSN: 0304-386X, XP055589240	34-36
A	pages 200-205; tables 9-11	1-33
Y	CN 109193064 B (UNIV CENTRAL SOUTH ET AL.) 04 December 2020 (2020-12-04)	3,4
	paragraphs [0007] - [0029]	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/066850

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020011765	A1	16 January 2020	AU	2019300253	A1	14 January 2021
				CA	3105510	A1	16 January 2020
				CN	112400029	A	23 February 2021
				EP	3821043	A1	19 May 2021
				JP	2021530838	A	11 November 2021
				KR	20210031459	A	19 March 2021
				TW	202007004	A	01 February 2020
				US	2021324495	A1	21 October 2021
				WO	2020011765	A1	16 January 2020

CN	108539309	A	14 September 2018	NONE			
WO	2020212587	A1	22 October 2020	AR	118710	A1	27 October 2021
				AU	2020257554	A1	16 December 2021
				AU	2020259139	A1	16 December 2021
				CA	3136875	A1	22 October 2020
				CA	3136878	A1	22 October 2020
				CL	2021002722	A1	27 May 2022
				CL	2021002723	A1	20 May 2022
				CN	113710824	A	26 November 2021
				CN	113728118	A	30 November 2021
				EA	202192848	A1	10 March 2022
				EP	3956485	A1	23 February 2022
				EP	3956486	A1	23 February 2022
				JP	2022529477	A	22 June 2022
				JP	2022529679	A	23 June 2022
				KR	20210152565	A	15 December 2021
				KR	20210154840	A	21 December 2021
				MA	55711	A	23 February 2022
				MA	55712	A	23 February 2022
				SG	11202109780V	A	28 October 2021
				SG	11202111524Y	A	29 November 2021
TW	202104601	A	01 February 2021				
US	2022216534	A1	07 July 2022				
US	2022223933	A1	14 July 2022				
WO	2020212546	A1	22 October 2020				
WO	2020212587	A1	22 October 2020				

CN	109652655	A	19 April 2019	NONE			

CN	107324392	A	07 November 2017	NONE			

CN	109193064	B	04 December 2020	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C22B1/00	C22B7/00
	C22B3/00	H01M10/0525
	C22B26/12	H01M10/54
		C22B1/02
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C22B H01M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2020/011765 A1 (BASF SE [DE]) 16. Januar 2020 (2020-01-16)	1-3, 5-17, 20, 22-24, 26-36
A	Seite 2, Zeile 29 - Seite 18, Zeile 35; Beispiel 1	4
X	HU JUNTAO ET AL: "A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 351, 29. März 2017 (2017-03-29), Seiten 192-199, XP029972290, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2017.03.093	1-3, 5, 12-15, 20, 22-24, 26-29, 34-36
A	Seiten 192-198; Abbildungen 1, 4, 6-8; Tabelle 1	4
	----- -/--	
<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 : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. Oktober 2022		04/11/2022
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Panitz, J

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 108 539 309 A (FANG JIACHENG) 14. September 2018 (2018-09-14)	1-3, 5-16, 20, 22-27, 29-31, 33-36
A	Absätze [0005] - [0027]; Beispiele 1-3 -----	4
X	WO 2020/212587 A1 (UMICORE NV [BE]) 22. Oktober 2020 (2020-10-22) Seite 3, Zeile 15 - Seite 9, Zeile 31; Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5, 8; Beispiel 2 -----	1-3, 5-36
X	CN 109 652 655 A (SHENYANG RES INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY CO LTD ET AL.) 19. April 2019 (2019-04-19)	1-3, 5-15, 17, 20, 22-36
Y	Absätze [0004] - [0017]; Beispiel 3	3, 4
A	-----	16, 18, 19, 21
X	CN 107 324 392 A (HUNAN BRUNP RECYCLING TECH CO LTD ET AL.) 7. November 2017 (2017-11-07) Absätze [0007] - [0019]; Beispiele 1, 2 -----	1-3, 5-24, 26, 34-36
X	PRATIMA MESHARAM ET AL: "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review", HYDROMETALLURGY., Bd. 150, 1. Dezember 2014 (2014-12-01), Seiten 192-208, XP055589240, NL ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.10.012	34-36
A	Seiten 200-205; Tabellen 9-11 -----	1-33
Y	CN 109 193 064 B (UNIV CENTRAL SOUTH ET AL.) 4. Dezember 2020 (2020-12-04) Absätze [0007] - [0029] -----	3, 4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/066850

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2020011765 A1	16-01-2020	AU 2019300253 A1	14-01-2021
		CA 3105510 A1	16-01-2020
		CN 112400029 A	23-02-2021
		EP 3821043 A1	19-05-2021
		JP 2021530838 A	11-11-2021
		KR 20210031459 A	19-03-2021
		TW 202007004 A	01-02-2020
		US 2021324495 A1	21-10-2021
		WO 2020011765 A1	16-01-2020

CN 108539309 A	14-09-2018	KEINE	

WO 2020212587 A1	22-10-2020	AR 118710 A1	27-10-2021
		AU 2020257554 A1	16-12-2021
		AU 2020259139 A1	16-12-2021
		CA 3136875 A1	22-10-2020
		CA 3136878 A1	22-10-2020
		CL 2021002722 A1	27-05-2022
		CL 2021002723 A1	20-05-2022
		CN 113710824 A	26-11-2021
		CN 113728118 A	30-11-2021
		EA 202192848 A1	10-03-2022
		EP 3956485 A1	23-02-2022
		EP 3956486 A1	23-02-2022
		JP 2022529477 A	22-06-2022
		JP 2022529679 A	23-06-2022
		KR 20210152565 A	15-12-2021
		KR 20210154840 A	21-12-2021
		MA 55711 A	23-02-2022
		MA 55712 A	23-02-2022
		SG 11202109780V A	28-10-2021
		SG 11202111524Y A	29-11-2021
		TW 202104601 A	01-02-2021
		US 2022216534 A1	07-07-2022
		US 2022223933 A1	14-07-2022
WO 2020212546 A1	22-10-2020		
WO 2020212587 A1	22-10-2020		

CN 109652655 A	19-04-2019	KEINE	

CN 107324392 A	07-11-2017	KEINE	

CN 109193064 B	04-12-2020	KEINE	
