

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 041 177 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**04.10.2000 Patentblatt 2000/40**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C25C 3/02, C25C 1/02**

(21) Anmeldenummer: **00106014.4**

(22) Anmeldetag: **28.03.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **29.03.1999 DE 19914221**

(71) Anmelder:  
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Schierle, Kerstin, Dr.  
68219 Mannheim (DE)**

- **Pütter, Hermann, Dr.  
67433 Neustadt (DE)**
- **Huber, Günther  
67071 Ludwigshafen (DE)**
- **Schläfer, Dieter, Dr.  
67071 Ludwigshafen (DE)**
- **Guth, Josef  
67251 Freinsheim (DE)**

(74) Vertreter:  
**Isenbruck, Günter, Dr. et al  
Patent- und Rechtsanwälte,  
Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-  
Isenbruck  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
68165 Mannheim (DE)**

(54) **Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Lithium**

(57) Verfahren zur Herstellung von metallischem Lithium ausgehend von einer wäßrigen Lösung mindestens eines Lithiumsalzes, das die folgenden Stufen umfaßt:

(I) Herstellung eines Lithiumamalgams aus einer wäßrigen Lösung mindestens eines Lithiumsalzes;  
und

(II) Elektrolyse mit einer das Lithiumamalgam enthaltenden Anode, einem Lithiumionen-leitenden Festelektrolyt und flüssigem Lithium als Kathode, wobei das Lithiumamalgam als Anode bewegt wird.

**EP 1 041 177 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von metallischem Lithium aus wässrigen Lithiumsalzlösungen, welches u.a. ein vereinfachtes Recycling von Lithium ermöglicht.

**[0002]** Weiterhin beschreibt die Erfindung eine zur Ausübung dieses Verfahrens geeignete Elektrolysezelle und das Prinzip einer Produktionsanlage.

**[0003]** Lithium ist eine wichtige anorganische Grundchemikalie und hat eine Reihe von Anwendungen. So wird es zur Darstellung von Organolithiumverbindungen, als Legierungszusatz zu Aluminium oder Magnesium und für Lithiumbatterien verwendet. Technisch wird Lithium durch Schmelzflußelektrolyse eines eutektischen Gemischs von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid bei 400 bis 460 °C hergestellt. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998 Electronic Release).

**[0004]** Dieser Prozeß hat einen hohen Energieverbrauch (28-32 kWh/kg Li). Außerdem hat das Verfahren den gravierenden Nachteil, daß nur wasserfreies Lithiumchlorid eingesetzt werden kann. Das primär als wässrige Lösung vorliegende Lithiumchlorid muß deshalb in einem energieaufwendigen Verfahren zum wasserfreien Feststoff aufgearbeitet werden. Da Lithiumchlorid hygroskopisch ist, erfordert die Trocknung und Handhabungen einen besonderen Aufwand.

**[0005]** US 4,156,635 und J. F. Cooper et al., Proc. Electrochem. Soc. 1995, 95-11, 280-290 beschreiben ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Lithium aus einer wässrigen Lithiumsalzlösung mit einer Lithium-Amalgam-Elektrode. Dabei wird eine Lithiumsalzlösung, insbesondere eine Lithiumhydroxidlösung unter Verwendung einer Amalgamkathode elektrolysiert. Es bildet sich dabei Lithiumamalgam, das in einer zweiten Elektrolysezelle anodisch geschaltet ist. Lithiumkathode und Amalgamanode sind dabei mit Hilfe von Bornitridschichten getrennt. In dieser zweiten Elektrolysezelle dient eine 2 cm-Salzschnmelze von zwei Alkalimetalliodiden als Elektrolyt (bevorzugt LiI und CsI bzw. LiI und KI), während kathodisch Lithiummetall abgeschieden wird. Die Stromdichte liegt dabei zwischen 1 und 4 kA/m<sup>2</sup>, ohne daß Stofftransportlimitierung auftritt. Bei der Gewinnung des Lithiums aus dem Amalgam nach diesem Verfahren wird nur eine Stromausbeute von 81 bis 87 % erreicht. Ein besonders schwerwiegendes Problem ist, daß das gewonnene Lithium mit Quecksilber kontaminiert ist, da das Quecksilber durch den Elektrolyten diffundieren kann.

**[0006]** EP-B 0497410 beschreibt ein Verfahren zur Änderung der Konzentration von Lithium in einem flüssigen Metall der Gruppe Aluminium, Kupfer, Zink, Zinn und Blei auf elektrochemischem Wege. Dabei wird eine elektrochemische Zelle verwendet, die aus dem flüssigen Metall und einem elektrisch leitenden Material besteht, das Lithium absorbieren kann. Zwischen die-

sen beiden befindet sich ein Trockenelektrolyt, der neben Li-Ionen auch andere Alkalimetallionen leiten kann. Es wird nun eine Gleichspannung so angelegt, daß Lithiumionen und andere Ionen der 1. Hauptgruppe aus dem flüssigen Metall durch den Trockenelektrolyten wandern und vom elektrischen Leiter absorbiert werden. Das flüssige Metall wird dabei anodisch, das leitende Material auf der anderen Seite des Trockenelektrolyten kathodisch geschaltet. Folgende Trockenelektrolyten werden dabei verwendet:  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mischung aus Na<sub>2</sub>O und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NASICON und Bismut bzw. eine Bismutlegierung.

**[0007]** GB-B 1,155,927 beschreibt ein Verfahren, nach welchem unter Einsatz eines festen Natriumionenleiters wie z.B. beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Amalgam als Anode und Natrium als Kathode auf elektrochemischem Wege Natriummetall aus Natriumamalgam gewonnen werden kann. Die Ausführung des in GB-B 1,155,927 beschriebenen Verfahrens führt aber bei der Übertragung auf Lithium nicht zu den dort beschriebenen Ergebnissen hinsichtlich Lithiumumsatz, Produktreinheit und Stromdichte. Ferner verhält sich das beschriebene System im Verlauf weniger Tage instabil, wenn der beanspruchte Temperaturbereich eingehalten wird.

**[0008]** Es bestand die Aufgabe ein verbessertes Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Lithium aus wässrigen Lösungen mindestens eines Lithiumsalzes über Lithiumamalgam zu finden, das eine energetisch günstigere Herstellung von Lithium erlaubt als die bisher genutzte Schmelzflußelektrolyse.

**[0009]** Dazu soll das in US 4,156,635 und J. F. Cooper et al., Proc. Electrochem. Soc. 1995, 95-11, 280-290 beschriebene Verfahren so verändert werden, daß die oben beschriebenen Probleme ausgeräumt werden und das Verfahren im großtechnischen Maßstab ausführbar ist. Dazu muß auch eine höhere Stromausbeute erreicht werden als in US 4,156,635 und J. F. Cooper et al., Proc. Electrochem. Soc. 1995, 95-11, 280-290 beschrieben. Für die Gewinnung von Lithium aus Amalgam soll das unter GB-B 1,155,927 beschriebene Verfahren dazu entscheidend verbessert werden.

**[0010]** Es müssen dabei folgende wesentliche Forderungen erfüllt werden:

**[0011]** Das Verfahren soll von den im industriellen Maßstab üblicherweise verwendeten Lithiumsalzlösungen ausgehen, die beispielsweise durch Auflösung von Lithiumcarbonat in salzsaurer wässriger Lösung erhalten werden. Auch soll es möglich sein, Li-Salzlösungen aufzuarbeiten, die beispielsweise bei der Synthese von Li-organischen Verbindungen als Abfallströme entstehen. Das Lithiummetall muß primär in einer solchen Reinheit anfallen, daß weitere Prozeßschritte entfallen. Dazu muß der Schwermetallgehalt des Lithiums unter 1 ppm liegen.

**[0012]** Das Verfahren soll im industriellen Maßstab realisierbar sein und muß deshalb ausreichend hohe Stromdichten und Raum-Zeitenausbeuten ermöglichen.

**[0013]** Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein

Verfahren zur Herstellung von metallischem Lithium ausgehend von einer wäßrigen Lösung mindestens eines Lithiumsalzes, das die folgenden Stufen umfaßt:

(I) Herstellung eines Lithiumamalgams aus einer wäßrigen Lösung mindestens eines Lithiumsalzes; und

(II) Elektrolyse mit einer das Lithiumamalgam enthaltenden Anode, einem Lithiumionen-leitenden Festelektrolyt und flüssigem Lithium als Kathode, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Lithiumamalgam als Anode bewegt wird.

**[0014]** Der Begriff „Lithiumamalgam“ bezeichnet eine Lösung von Lithium in Quecksilber, die bei der Reaktionstemperatur flüssig ist.

**[0015]** Das neue Verfahren ist analog zum bestehenden Verbund einer Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren realisierbar.

**[0016]** Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, in dem Lithiumabfälle, z.B. solche aus Batterien und Reaktionslösungen, wiederverwendet bzw. als Ausgangsstoffe für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten wäßrigen Lösungen eines Lithiumsalzes eingesetzt werden. Beispielsweise fallen bei lithiumorganischen Reaktionen in nennenswerter Menge Lithiumhalogenide in Form von wäßrigen Lösungen an. Aus Lithiumionen-Batterien können ebenfalls wäßrige Lösungen verschiedener Lithiumsalze, wie z.B. Lithiumhalogenide, Lithiumsulfat, Lithiumsulfonate oder Lithiumsalze organischer Säuren wiedergewonnen, also z.B. herausgelöst, werden. Eine weitere Möglichkeit der Wiedergewinnung von derartigen Lithiumsalz-Lösungen bietet der saure Aufschluß der in Batterien verwendeten Elektrolyten und Elektroden mit beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Lithiumabfälle werden in einer bevorzugten Ausführungsform z.B. mittels Salzsäure in eine wäßrige Lithiumchloridlösung überführt.

**[0017]** Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der ersten Stufe des gekoppelten Prozesses die wäßrige Li-Salz-Lösung in einer Chlor-Alkali-Amalgamzelle elektrolysiert. Dabei wird anodisch Chlor gebildet, wenn Lithiumchloridlösungen eingesetzt werden. Das Chlor wird prozeßtypisch abgeführt, aufgereinigt und der üblichen Verwendung zugeführt. Der Prozeß läuft dabei analog der Gewinnung von Chlor aus Natriumchlorid nach dem Amalgamverfahren ab (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, 1998 Electronic Release). Im Falle von Li-Sulfaten wird anodisch Sauerstoff abgeschieden. Die Sole muß dann mit Base liefernden Li-Salzen im pH-Bereich von 2 bis 4 gehalten werden.

**[0018]** Das Lithium wird durch den Kathodenprozeß in reduzierter Form als Metall in das flüssige Amalgam überführt. Quecksilber oder Amalgam fließt dabei kathodisch geschaltet den Boden einer Elektrolysezelle

entlang. Über dem Quecksilber fließt eine Lithiumchloridlösung mit einem Lithiumchloridanteil von 220 bis 350 g/l. Das anodisch entstehende Chlor und die abgereicherte Lithiumchloridlösung (160-210 g/l) werden aus der Zelle ausgetragen. Der Lithiumanteil im Amalgam wird bei 0,02 bis 0,19 Gew.% (ca. 0,5 bis 5 at%) bevorzugt 0,04 bis 0,1 Gew.% (ca. 1 bis 3 at%) gehalten, so daß das Amalgam fließfähig bleibt. Das abfließende Amalgam wird günstigerweise über ein Wehr geleitet. Als Anode verwendet man in der Regel Titan, Graphit ist aber ebenfalls möglich. Stromdichten von bis zu 10 kA/m<sup>2</sup> sind so möglich. Die Zellspannung liegt dabei bei U = 4 bis 5 V Die Stromausbeute ist > 90 % (bezogen auf Chlor), in der Regel liegt sie zwischen 95 und 97 %. Die Reaktionstemperatur liegt bei 50 bis 100, bevorzugt 70 bis 90 °C.

**[0019]** Die Abtrennung des Chlors und das Quecksilberhandling entspricht den bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse erreichten Standards.

**[0020]** Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Anodenpotential so gehalten, daß anodisch ausschließlich Lithium oxidiert wird, als Ion durch den festen Elektrolyten im elektrischen Feld transportiert wird und schließlich kathodisch zu Lithium reduziert wird.

**[0021]** Ferner liegen der vorliegenden Anmeldung folgende Figuren bei:

Fig. 1: Schematische Darstellung einer im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens für die zweite Stufe verwendbaren Elektrolysezelle, die einen Rührer umfaßt;

Fig. 2: Schematische Darstellung einer in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendbare Elektrolysezelle umfassend einen einseitig geschlossenen rohrförmigen Festelektrolyten, der in ein konzentrisches Edelstahlrohr eingebaut ist;

Fig. 3: Schematische Darstellung der bevorzugten Querschnittsformen des erfindungsgemäß verwendeten Festelektrolyten;

Fig. 4: Schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der 2. Stufe in einer Elektrolysezelle mit einer bewegten flüssigen Lithiumamalgamanode betrieben. Hierbei handelt es sich um eine bewegte flüssige Anode, die während des Betriebes hinsichtlich ihres Lithiumgehaltes abgereichert wird, so daß sie durch lithiumreicheres Amalgam, das z. B. in einer Elektrolyse zur Gewinnung von Lithiumamalgam und Chlor aus Lithiumchlorid gewonnen werden kann, ersetzt wird.

**[0023]** Dies kann in technisch einfacher Weise geschehen, da das flüssige Lithiumamalgam problem-

los zu fördern ist. In der ersten Stufe wird der konzentrierte Amalgamablauf in der Regel über ein Wehr geführt, um die wäßrige Lithiumchloridlösung abzutrennen. Anschließend wird der Amalgamstrom in einem Wärmeaustauscher auf die Betriebstemperatur des erfindungsgemäßen Verfahrens erhitzt und der heißen bewegten flüssigen Anode zugeführt. Zweckmäßigerweise führt man dies in einem Gegenstrom-Wärmeaustauscher so aus, daß das heiß ablaufende abgereicherte Amalgam den Zulauf beheizt.

**[0024]** Der Ersatz von abgereichertem Amalgam kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen. Bei der diskontinuierlichen Verfahrensweise werden, über den Chargenumsatz gemittelt, höhere Lithiumkonzentrationen erreicht. Die kontinuierliche Verfahrensweise ist aber betrieblich einfacher durchzuführen. Der Nachteil, daß in der Regel das zulaufende Konzentrat mit im Kreis geführtem bereits abgereichertem Lithiumamalgam verdünnt wird, kann dadurch ausgeglichen werden, daß das Verfahren mehrstufig ausgeführt wird.

**[0025]** Die flüssige Anode wird zweckmäßigerweise durch Rühren und/oder mit einer Pumpe in einem unter Atmosphärendruck oder leichtem Überdruck stehenden Kreislauf bewegt. Die durch den umsatzbedingten Austausch von Amalgam verursachte Bewegung oder die Thermokonvektion ist im Vergleich zu der im erfindungsgemäßen Verfahren geforderten Bewegung vernachlässigbar und reicht nicht aus, die bevorzugten Stromdichten zu erreichen.

**[0026]** Wenn die flüssige Anode, wie in GB-B 1,155,927 beschrieben, unbewegt betrieben wird, sind nur Stromdichten von 20 bis 50 A/m<sup>2</sup> zu erreichen. Mit einer Steigerung der Zellspannung kann die Stromdichte nur unwesentlich gesteigert werden, weil der Widerstand der Zelle mit zunehmender Stromdichte zunimmt. Überraschenderweise werden bei moderaten Zellspannungen, d.h. Zellspannungen im Bereich von 0,9 bis 3,5 Volt, Stromdichten von 250 bis 2000 A/m<sup>2</sup> erreicht, wenn die Anode bewegt wird. Dies erfolgt über eine Rührung beispielsweise durch Einperlen von Gas oder über einen mechanischen Rührer oder mit einer Pumpe. Bevorzugt ist eine Bewegung in Form einer erzwungenen Strömung, wie sie zum Beispiel mit einem von einer Pumpe getriebenen Amalgamkreislauf erreicht werden kann.

**[0027]** Die anodenseitige Stromzufuhr erfolgt zweckmäßigerweise über das Edelstahlgehäuse der Elektrolysezelle, welches unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Die Anodenseite ist gegen die Kathodenseite in geeigneter Weise elektrisch isoliert.

**[0028]** Die Kathode besteht aus Lithium, das bei den Temperaturen, die zur Stabilisierung des Anodenprozesses erforderlich sind, flüssig vorliegt. Bei der Montage der Elektrolysezelle wird das Lithium vorzugsweise in Form eines festen Reservoirs in den Kathodenraum eingebracht. Zu Beginn der Elektrolyse wird das Lithium dann aufgeschmolzen. Das Lithium kann aber

auch in flüssiger Form zu Beginn der Elektrolyse in den Kathodenraum eingebracht werden. In technisch einfacher Weise kann das im erfindungsgemäßen Verfahren gebildete Lithium durch einen Obenauf aus dem Kathodenraum abgeführt werden, wobei durch Androsseln des Lithiumstromes sichergestellt wird, daß der Druck auf der Lithiumseite höher ist als der Druck auf der Amalgamseite. Damit wird eine potentielle Quecksilberkontamination des gewonnenen Lithiums über Mikroporen oder sonstige Undichtigkeiten unterdrückt. Der Überdruck der Kathode gegenüber der Anode beträgt im erfindungsgemäßen Verfahren 0,1 bis 5 bar, bevorzugt 0,5 bis 1 bar.

**[0029]** Die kathodische Stromversorgung erfolgt zweckmäßigerweise über die Lithiumfüllung und die Ablaufrohre oder Anschlußflansche.

**[0030]** Der Anoden- und der Kathodenraum sind durch einen heliumdichten Lithiumionen leitenden Festelektrolyten voneinander getrennt. Für diesen Zweck kommen keramische Materialien oder Gläser in Betracht.

**[0031]** Dabei erfüllen die Ionenleiter vorzugsweise die folgende Bedingungen:

1. Die Ionenleiter zeigen eine gute Li<sup>+</sup>-Ionenleitfähigkeit bei der Reaktionstemperatur ( $\sigma \geq 0,005$  S/cm)
2. Die Ionenleiter sind stabil gegenüber flüssigem Lithium und flüssigem Lithiumamalgam.
3. Die Ionenleiter haben eine vernachlässigbar geringe Elektronenleitfähigkeit.

**[0032]** Insbesondere sind folgende Festelektrolyten geeignet:

1. Li-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Li-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dessen Herstellung aus Na-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. aus Na-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Austausch der Natriumionen gegen Lithiumionen möglich ist. (O. Schäf, T. Widmer, U. Guth, Ionics 1997, 3, 277-281.)
2. Lithiumanloga von NASICON-Keramiken, die aus einem [M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Netzwerk bestehen mit M = Zr, Ti, Ge, Hf. Sie haben die allgemeine Zusammensetzung Li<sub>1-x</sub>M<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oder Li<sub>1+x</sub>M<sub>2-x</sub>M'<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit M= Zr, Ti, Ge, Hf; A = Nb, Ta; In, Sc, Ga, Cr, Al (A. D. Robertson, A.R. West, A. G. Ritchie, Solid State Ionics 1997, 104, 1-11 und dort zitierte Literatur)
3. LISICONS, die eine γ<sub>11</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Struktur haben und die Zusammensetzung Li<sub>2+2x</sub>Zn<sub>1-x</sub>GeO<sub>4</sub> mit -0,36 < x < +0,87 oder Li<sub>3+x</sub>Y<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>O<sub>4</sub> mit X= Si, Ge, Ti und Y= P, V, Cr (A. D. Robertson, A.R. West, A. G. Ritchie, Solid State Ionics 1997, 104, 1-11 und dort zitierte Literatur)

4. Lithiumionenleiter mit Perowskit-Struktur der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,5-3x}\text{La}_{0,5+x}\text{TiO}_3$  bzw.  $\text{Li}_{0,5-3x}\text{Ln}_{0,5+x}\text{TiO}_3$  (A.D. Robertson, A.R. West, A.G. Ritchie, Solid State Ionics 1997, 104, 1-11 und dort zitierte Literatur, EP 0 835 951 A1)

5. Sulfidische Gläser (R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, Solid State Ionics 1981, 5, 663-666; US 4 465 746; S. Sahami, S. Shea, J. Kennedy, J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 985-986)

**[0033]** Bevorzugt sind jedoch Lithium- $\beta$ -Aluminiumoxid, Lithium- $\beta$ -Aluminiumoxid und Lithium- $\beta/\beta$ -Aluminiumoxid, die jeweils ausgehend von Natrium- $\beta$ -Aluminiumoxid, Natrium- $\beta$ -Aluminiumoxid bzw. Natrium- $\beta/\beta$ -Aluminiumoxid durch Kationenaustausch hergestellt werden können. Ebenso bevorzugt sind Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken. Zweckmäßigerweise hat der Festelektrolyt die Form eines dünnwandigen und dennoch druckfesten, einseitig geschlossenen Rohres (EP-B 0 424 673) an dessen offenem Ende ein elektrisch isolierender Ring mittels einer heliumdichten ebenfalls elektrisch isolierenden Glaslotverbindung aufgebracht ist (GB 2 207 545, EP-B 0 482 785). Die Wandstärke des Lithiumionen leitenden Elektrolyten beträgt 0,3 bis 5 mm, bevorzugt 1 bis 3 mm, besonders bevorzugt 1 bis 2 mm. Die Querschnittsform des einseitig geschlossenen Rohres ist in der bevorzugten Ausführungsform kreisrund, in einer weiteren Ausführungsform kommen Querschnittsformen mit vergrößerter Oberfläche zum Einsatz, die beispielsweise aus dem Verbund mehrerer kreisrunder Flächen abgeleitet werden können, wie in Figur 3 gezeigt ist. Die Ausführung des Lithiumionen leitenden Festelektrolyten hinsichtlich seiner Leckagedichtheit hat auf das erfindungsgemäße Verfahren entscheidenden Einfluß, denn Quecksilber kann nur über Leckstellen im Festelektrolyten oder Dichtungssystem in das erzeugte Lithium gelangen, da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Anodenpotentiale so eingestellt werden, daß eine Bildung von Quecksilberionen ausgeschlossen wird. In der Regel kommen Festelektrolyte zum Einsatz, die bei einem Helium-Lecktest Leckraten von weniger als  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar \*liter \*sec<sup>-1</sup> aufweisen, also im Rahmen der Nachweisgrenze heliumdicht sind.

**[0034]** Ferner werden die lösbaren Dichtverbindungen bevorzugt so ausgeführt, daß Lithium und Amalgam jeweils zur Umgebungsatmosphäre hin abgedichtet werden. Es wird nach Möglichkeit vermieden, zwischen Lithium und Amalgam lösbare Dichtungen zu haben, weil die lösbaren Dichtungen in der Regel zwar flüssigkeitsdicht nicht aber gasdicht sind und dann Quecksilberdampf durch die lösbare Dichtung diffundieren und das Lithium unerwünscht kontaminieren könnte. In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als lösbare Dichtverbindungen Flachdichtungen zum Einsatz, vorzugsweise aus Graphit zum Beispiel aus unverstärktem GRAPHIFLEX<sup>®</sup> oder aus verstärk-

tem Hochdruck-SIGNAFLEX<sup>®</sup> der Fa. SGL Carbon In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Dichtungen mit einem Inertgas, wie z.B. Argon oder Stickstoff umspült, um ein Diffundieren von Sauerstoff zu verhindern. Mit heliumdichten Elektrolyten und der aufgeführten Dichtungsanordnung werden Quecksilberrestgehalte von 0,05 bis 0,3 ppm im Lithium erhalten.

**[0035]** Figur 1 zeigt einen typischen Versuchsaufbau:

**[0036]** Ähnlich wie in GB 1,15,927 für Natrium beschrieben, besteht die Zelle in ihrem Kern aus einem einseitig geschlossenen Rohr 1 aus Lithiumionenleitendem Festelektrolyten, dessen Wandstärke allerdings bevorzugt 1-3 mm, anstatt der beschriebenen 5 mm beträgt. Am offenen Ende ist ein Ring aus nicht leitendem Material 2 mittels einer Glaslotverbindung heliumdicht angebracht. Mittels dieses Ringes wird der Lithiumionen leitfähige Rohr mit der Öffnung nach oben in einen zylindrischen Behälter 3 aus austenitischem Edelstahl 1.4571 eingebaut und abgedichtet. Der Ring 2 wurde dazu mit je einer Flachdichtung unten 4 und oben 5 über den Gehäuse- 6 und den Deckelflansch 7 mit drei Spannschrauben 8 verpresst.

**[0037]** An den Edelstahlbehälter ist eine Anodenstromzuführung 9 angebracht. Für die Zufuhr von Amalgam ist seitlich oben ein Rohrstützen 10, für den Ablauf seitlich unten ein Rohrstützen 11 angeschweißt. Vom Deckelflansch aus ragt ein Rohr aus Edelstahl 13 als kathodische Stromzuführung 12 in die Öffnung des Lithiumionen leitenden Rohres. Das gleiche Rohr 13 ist durch den Deckelflansch geführt und oben seitlich angebohrt zur Abfuhr von flüssigem Lithium. Die gesamte Apparatur wird beheizt (14).

**[0038]** Die Anode ist die Amalgamfüllung 15 zwischen Gehäuse und der Außenwand des Lithiumionen leitenden Festelektrolytrohres. Die Anode wird ständig durch den Magnetrührer 16 bewegt. Die Kathode 17 ist die flüssige Lithiumfüllung innerhalb des Lithiumionen leitenden Festelektrolytrohrs. Das gebildete flüssige Lithium wird über das beheizte Ablaufrohr in ein, z.B. durch Argon 21 inertisiertes, teilweise mit einer inerten Flüssigkeit 22 gefülltes Gefäß 20 ausgetragen.

**[0039]** Beim Ersteinsatz der Lithiumionen leitenden Festelektrolyten wird häufig ein relativ hoher Keramikwiderstand beobachtet, der im Laufe des weiteren Betriebes unverändert hoch bleibt. Der Widerstand des Festelektrolyten kann im Vergleich zu den erreichbaren Werten bis um den Faktor 15 überhöht sein. Dies ist vermutlich auf die mangelnde Reaktivität der Oberfläche zurückzuführen.

**[0040]** Eine Absenkung des Keramikwiderstandes kann durch Konditionierung der Keramik erfolgen:

**[0041]** Dabei läßt sich der Keramikwiderstand z.B. deutlich absenken, wenn die Zelle zunächst umgepolt betrieben wird, das heißt die Anode zuerst als Kathode betrieben wird. Die Kathode kann in diesem Fall wie sonst die Anode aus Lithiumamalgam bestehen. Die Stromdichte wird im umgepoltten Zustand über eine Zeit

von 1 bis 44 h, bevorzugt 2 bis 6 h linear von 50 A/m<sup>2</sup> auf 1000 A/m<sup>2</sup> gesteigert.

**[0042]** Die geringsten Keramikwiderstände erhält man, wenn beim Anfahren für 1 bis 24 Stunden bei einer Betriebstemperatur von 250 °C bis 350 °C zunächst flüssiges Lithium als Anode eingesetzt wird, welches danach durch Amalgam ersetzt wird. Diese Ausführungsform der Konditionierung ist besonders bevorzugt.

**[0043]** Beim Betreiben des erfindungsgemäßen Verfahrens muß die Einwirkung von Wasserdampf auf die Lithiumionen leitenden Keramiken ebenfalls unbedingt ausgeschlossen werden. In der Regel wird dazu das Wasserspuren führende Amalgam erhitzt, der Wasserdampf abgeführt und erst dann das wasserfreie Amalgam-Quecksilbergemisch der flüssigen Anode zugeführt. Die Abfuhr des Wasserdampfes wird zweckmäßigerweise durch Strippen mit Inertgas oder dem Anlegen von Unterdruck unterstützt.

**[0044]** Die Stromdichte liegt im allgemeinen bei 0,3 bis 10 kA/m<sup>2</sup>, bevorzugt bei 0,5 bis 3 kA/m<sup>2</sup>. Die Stromdichte wird an der äußeren Stromquelle, in der Regel einem Netzgleichrichter, gezielt eingestellt.

**[0045]** In einer besonderen Ausführungsform wird die in der zweiten Stufe erfindungsgemäß verwendete Elektrolysezelle in die Stromversorgung der amalgamliefernden Chlorzelle der ersten Stufe integriert, so daß ein zusätzlicher Netzgleichrichter entfallen kann (Figur 4).

**[0046]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Lithiumionen leitende Keramik als einseitig geschlossenes Rohr ausgebildet, welches konzentrisch in den Innenraum eines größeren Außenrohres eingebracht wird. Das Außenrohr besteht aus einem Material, das sehr dicht ist und beständig gegenüber heißem Amalgam. Insbesondere kommen als Materialien Edelstahl und Graphit in Frage. Der Ringspalt zwischen Außenrohr und Keramikrohr wird in Längsrichtung mit der flüssigen Anode durchströmt. Die Spaltweite des Ringspaltbeträgt zweckmäßigerweise 1 bis 10 mm, bevorzugt 2 bis 5 mm, besonders bevorzugt 2,5 bis 3 mm. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 0,03 bis 1,0 m/s, bevorzugt 0,05 bis 0,6 m/s, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 m/s. Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit gestattet in der Regel höhere Stromdichten. Ein weiterer bauartbedingter Vorteil der Anode in Form eines Ringspaltbeträgt liegt in dem relativ kleinen auf die Anodenfläche bezogenen Anodenvolumen. Damit wird es möglich, die Forderung moderater Apparategewichte und eines akzeptablen Quecksilberumlaufvermögens zu erfüllen.

**[0047]** Figur 2 zeigt eine typische Ausführung:

**[0048]** Die Zelle besteht in ihrem Kern aus einem einseitig geschlossenen Rohr 23 aus dem Lithiumionen leitenden Festelektrolyten. Am offenen Ende ist ein Ring aus isolierendem Material 24 mittels einer Glaslotverbindung heliumdicht angebracht. Mittels dieses Ringes 24 ist das Lithiumionen leitfähige Rohr mit der

Öffnung nach unten in eine konzentrisches Edelstahlrohr 25 eingebaut, so daß ein Ringspalt von bevorzugt 2 bis 5 mm entsteht. Der über den Ringspalt und die Rohrlänge definierte Anodenraum erfüllt zum einen die Forderung nach einem apparativen Konzept, welches mit relativ kleinem Quecksilberinhalt auskommt. Zum anderen gestattet der Ringquerschnitt eine hinsichtlich der Stromdichte sehr effektive Durchströmung des Anodenraumes in axialer Richtung. Zur Abdichtung wird der Ring 24 mit je einer Flachdichtung unten 26 und oben 27 über den Gehäuse- 28 und den Deckelflansch 29 mit drei oder vier Spannschrauben 30 verpresst.

**[0049]** An den Edelstahlbehälter ist eine Anodenstromzuführung 31 angebracht. Für die Zufuhr von Amalgam ist seitlich unten ein Rohrstützen 32, für den Ablauf seitlich oben ein Rohrstützen 33 angeschweißt. Vom Deckelflansch aus ragt ein Rohr aus Edelstahl 34 als kathodische Stromzuführung 35 in die Öffnung des Festelektrolyten. Das gleiche Rohr 34 ist durch den Deckelflansch geführt und dient zur freien Abfuhr von flüssigem Lithium. Die Zelle wird beheizt (36).

**[0050]** Die Anode ist die Amalgamfüllung im Ringraum zwischen Stahlrohrinnenwand und Außenwand des Lithiumionen leitenden Festelektrolytrohrs. Die Kathode ist die flüssige Lithiumfüllung innerhalb der Lithiumionen leitenden Festelektrolytrohrs.

**[0051]** Die Zellspannung setzt sich im wesentlichen aus den beiden folgenden Einzelbeiträgen zusammen: Dem elektrochemischen Potential des Redoxsystems Lithium zu Lithiumamalgam und dem ohmschen Spannungsabfall über den elektrischen Widerstand des keramischen Elektrolyten. Damit ist die Zellspannung eine Funktion der Stromdichte. Das elektrochemische Potential kann in stromlosen Zustand gemessen werden. Es stellt sich entsprechend der Lithiumkonzentration in der flüssigen Anode ein. Bei einer Lithiumkonzentrationen von 0,05 Gew.-% stellt sich im stromlosen Zustand beispielsweise eine Zellspannung von 0,92 V ein. Bei einer Stromdichte von 1000 A/m<sup>2</sup> stellt sich beispielsweise eine Zellspannung von 1,95 V ein.

**[0052]** Die Zellspannung wird überwacht und ist limitiert, so daß Anodenpotentiale ausgeschlossen werden bei welchen die nach der elektrochemischen Spannungsreihe edleren metallischen Verunreinigungen in der bewegten Anode oxidiert werden könnten.

**[0053]** Der Wert der Zellspannung kann ein Indikator für den Stofftransport in der flüssigen bewegten Anode zur Keramikoberfläche sein und wird in der Regel dahingehend überwacht. Die Stofftransportlimitierung kann verursacht werden, durch eine zu niedrige Lithiumkonzentration in der Anode und oder unzureichende Strömung und oder zu hohe Stromdichte.

**[0054]** Der Betrieb im Bereich der Stofftransportlimitierung, das heißt mit überhöhter Zellspannung, ist nur kurzzeitig zu tolerieren, da nach mehrtägigem Betrieb in diesem Grenzstrombereich irreversible Schäden an der Keramik, wie z.B. Verlust an Leitfähigkeit

und mechanische Versprödung mit Rißbildung auftreten.

**[0055]** In einer bevorzugten Verfahrensweise wird die Stromrichtung in Zeitintervallen von 1 bis 24 Stunden für jeweils 1 bis 10 Minuten umgepolt betrieben, indem Anode und Kathode über einen äußeren Widerstand kurzgeschlossen werden. Der Widerstand ist so bemessen, daß die Stromstärke beim Umpolen etwa dem 1,5-fachen der Stromstärke im Betrieb entspricht. Die Ausbeute an gewonnenem Lithium ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vollständig im Bezug auf das anodenseitig umgesetzte Lithium. Die Stromausbeute an gewonnenem Lithium ist bei normal gepolter Betriebsweise im Rahmen der Meßgenauigkeit 100%ig. Durch das intervallweise Umpolen vermindert sich die gemittelte Stromausbeute auf Werte von 95 % bis 98%.

**[0056]** Das der Anode zugeführte Amalgam wird in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 Gew.-% auf 0,03 Gew.-% Lithium abgereichert. Das nicht umgesetzte Lithium geht bei Kopplung mit einer Chloralkali-Elektrolyse nicht verloren, weil es in die Chloralkalizelle zurückgeführt wird und über den Amalgamkreislauf von dort zurückkommt.

**[0057]** Dazu wird die Lithiumsalzlösung an einer Amalgam- oder Quecksilber-Kathode reduziert. Obwohl prinzipiell alle wäßrigen Lithiumsalz-Lösungen verwendbar sind, setzt man vorzugsweise eine wäßrige Lithiumchlorid-Lösung im Verbund der Chloralkali-Elektrolyse um.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von metallischem Lithium ausgehend von einer wäßrigen Lösung mindestens eines Lithiumsalzes, das die folgenden Stufen umfaßt:
  - (I) Herstellung eines Lithiumamalgams aus einer wäßrigen Lösung mindestens eines Lithiumsalzes; und
  - (II) Elektrolyse mit einer das Lithiumamalgam enthaltenden Anode, einem Lithiumionenleitenden Festelektrolyt und flüssigem Lithium als Kathode, dadurch gekennzeichnet, daß Lithiumamalgam als Anode bewegt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lithiumamalgam als Anode durch Rühren und/oder mit einer Pumpe unter Atmosphärendruck oder leichtem Überdruck bewegt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 400 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß es bei Stromdichten oberhalb von 250 A/m<sup>2</sup> durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Lithiumamalgam aus der Chloralkali-Elektrolyse stammt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Lithium-β"-Aluminiumoxid, Lithium-β-Aluminiumoxid, Lithium-β/β"-Aluminiumoxid und Lithiumanaloge von NASICON-Keramiken.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt vor der Durchführung des Verfahrens konditioniert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des mindestens einen Lithiumsalzes ausgehend von Lithiumabfällen erhalten wird.

FIG. 1

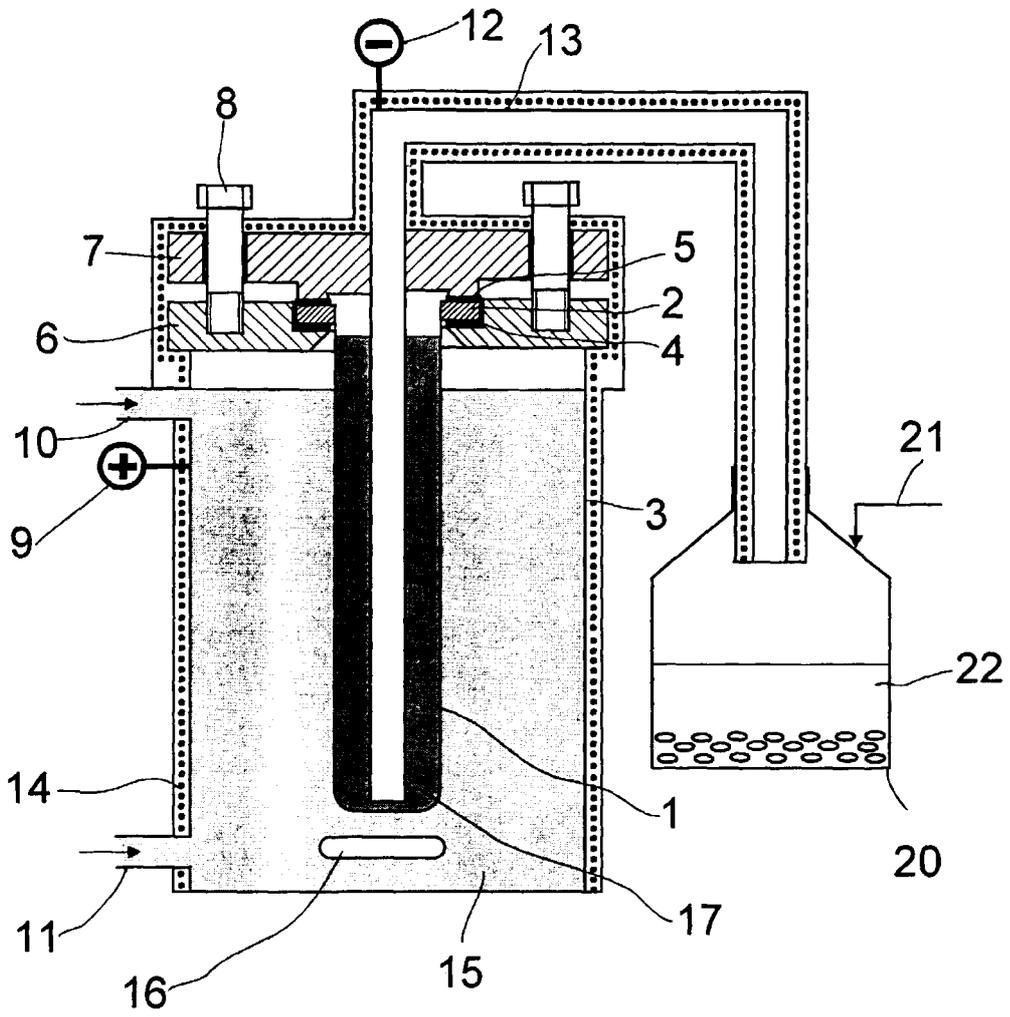


FIG.2

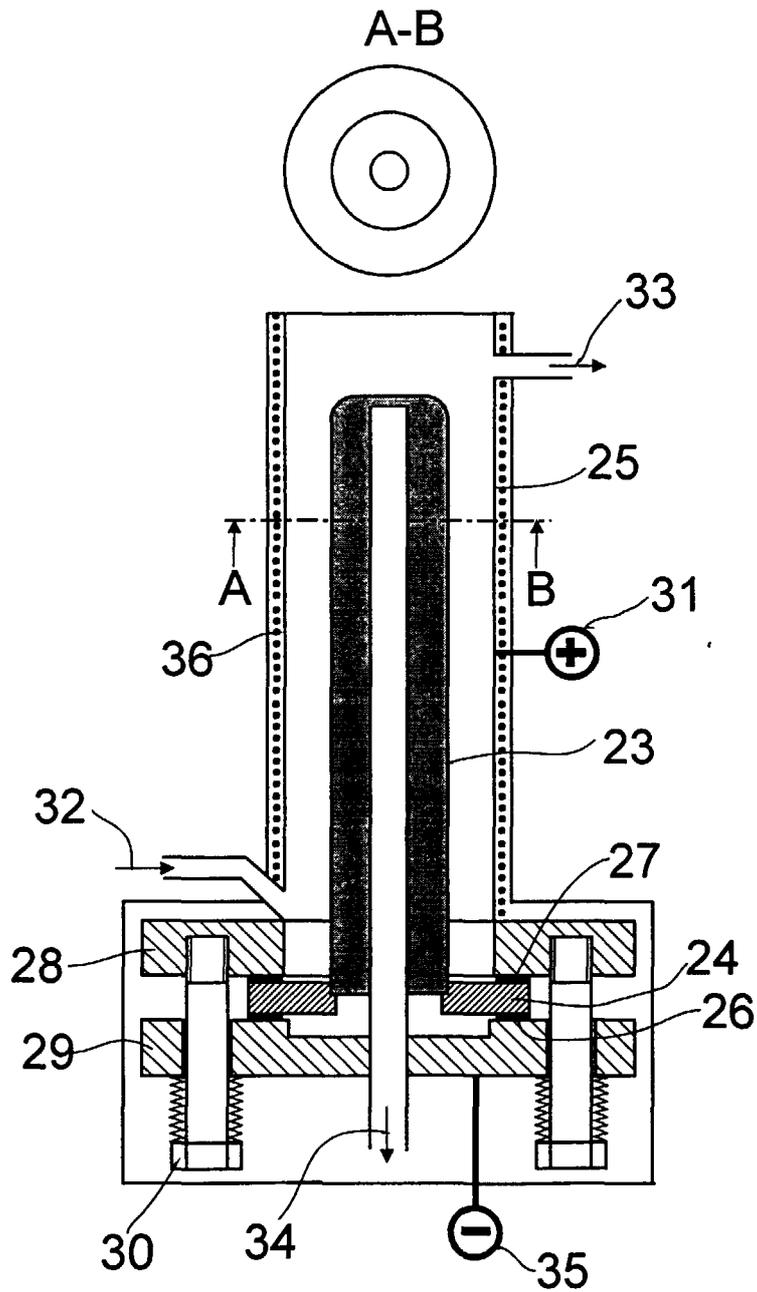


FIG.3

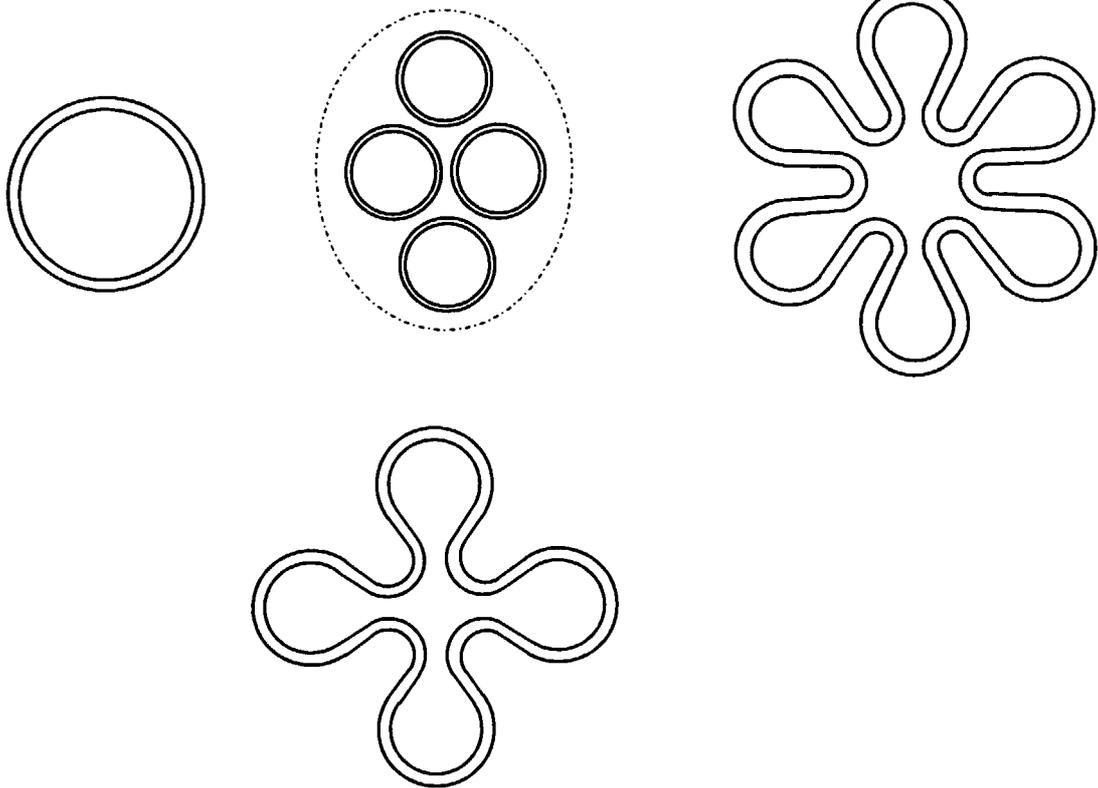
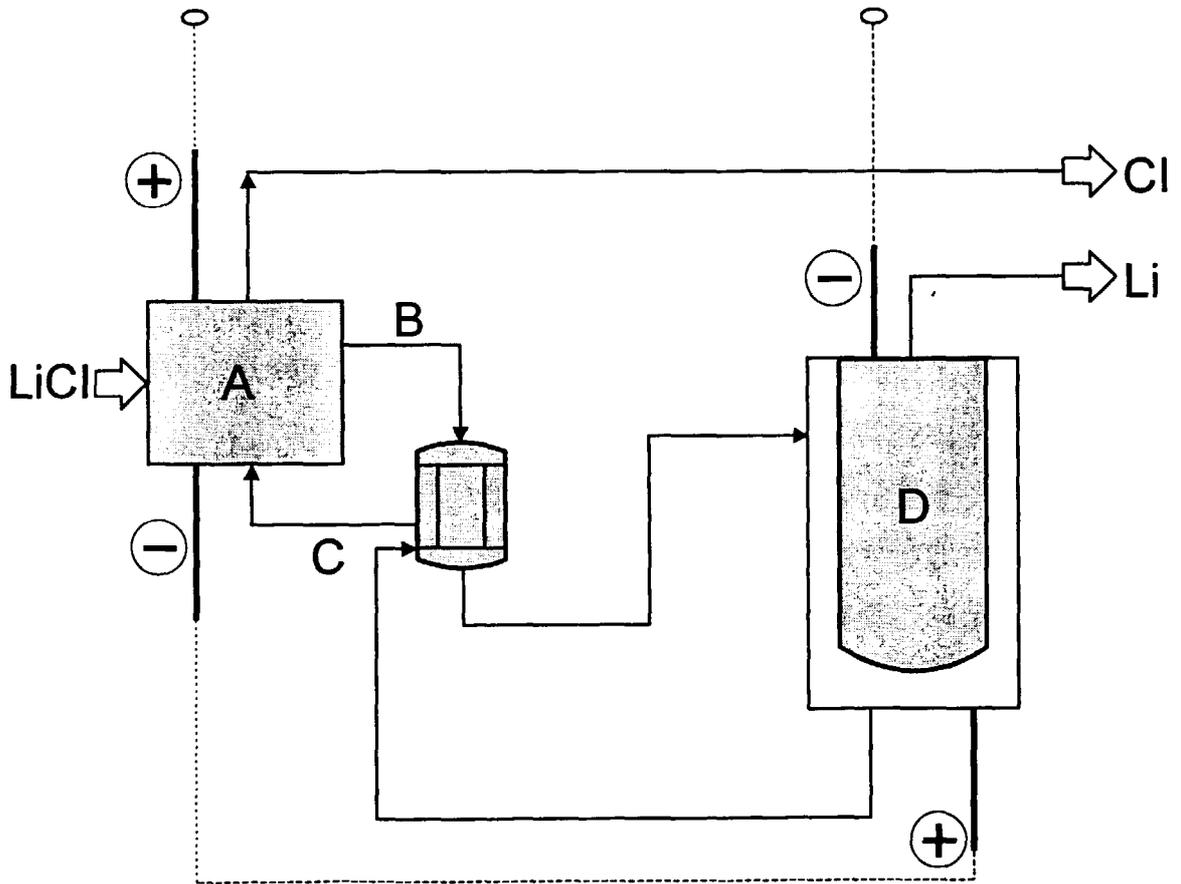


FIG.4





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 6014

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 4 042 482 A (R.CD. SHANNON) 16. August 1977 (1977-08-16) * Spalte 5, Zeile 65 - Spalte 6, Zeile 6 * * Spalte 14; Ansprüche 7,8 * ---	1	C25C3/02 C25C1/02
A	EP 0 835 951 A (NGK SPARK PLUG CO.,LTD) 15. April 1998 (1998-04-15) * Seite 19 - Seite 20; Anspruch 1 * ---	1	
D,A	US 4 156 635 A (J.F. COOPER) 29. Mai 1979 (1979-05-29) * Spalte 4; Ansprüche 1-15 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>20. Juli 2000</b>	Prüfer <b>Groseiller, P</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (PatC06)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 6014

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-07-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4042482    A	16-08-1977	DE 2702080 A	28-07-1977
		FR 2338897 A	19-08-1977
		GB 1512364 A	01-06-1978
		JP 1312401 C	11-04-1986
		JP 52090498 A	29-07-1977
		JP 60034495 B	09-08-1985
EP 835951    A	15-04-1998	JP 10102270 A	21-04-1998
		JP 10102271 A	21-04-1998
		JP 10102272 A	21-04-1998
		US 5951843 A	14-09-1999
US 4156635    A	29-05-1979	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82