

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 431 423 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.2004 Patentblatt 2004/26

(51) Int Cl.7: **C25C 7/04, C25C 3/02,**
C22B 26/12

(21) Anmeldenummer: **03026513.6**

(22) Anmeldetag: **18.11.2003**

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

(30) Priorität: **16.12.2002 DE 10259022**

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

(72) Erfinder:
• **Schierle-Arndt, Kerstin, Dr.**
64673 Zwingenberg (DE)
• **Huber, Günther**
67071 Ludwigshafen (DE)
• **Weppner, Werner, Prof.Dr.**
24226 Heikendorf (DE)
• **Dietz, Christian, Dr.**
24145 Kiel (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Lithiumionenleiters**

(57) Ein Lithiumionenleiter der Zusammensetzung $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, wobei x einen Wert von mindestens 0,3 und höchstens 0,7 hat, wird durch Verformen und Kalzinieren von $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, wobei x einen Wert von mindestens 0,3 und höchstens 0,7 hat und/oder von Verbindungen, die sich während der Kalzination dazu um-

setzen, hergestellt, wobei das $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ und/oder die Verbindungen in Form von Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von höchstens 5 Mikrometern verwendet werden.

EP 1 431 423 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumionenleiters. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines festen Lithiumionenleiters, der zur Gewinnung von Lithium aus Lithiumamalgam durch Elektrolyse an einem Lithiumionen leitenden festen Elektrolyten geeignet ist. Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zur Gewinnung von Lithium.

[0002] Lithium ist eine wichtige anorganische Grundchemikalie und wird in einer Reihe verschiedener technischer Anwendungen gebraucht. Beispielsweise wird Lithium zur Erzeugung von Organolithiumverbindungen, die ihrerseits als starke Basen oder Ausgangsstoffe für spezielle Synthesen dienen, als Legierungszusatz oder in Lithiumbatterien verwendet. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, 2000 Electronic Release, Stichwort "Lithium and Lithium Compounds", insbesondere die Abschnitte 5.1 "Production of Lithium Metal" und 5.2 "Uses of Lithium Metal", gibt einen Überblick über den Stand der Technik bei der Erzeugung und Verwendung von Lithium. Der technisch übliche Weg zur Erzeugung von Lithium ist die Schmelzflusselektrolyse eines eutektischen Gemisches von Lithiumchlorid mit Kaliumchlorid bei 400 bis 460 °C. Dieses Verfahren benötigt vergleichsweise viel Energie (28 - 32 kWh/kg Lithium), zudem kann nur wasserfreies Lithiumchlorid eingesetzt werden. Da Lithiumchlorid hygroskopisch ist, belastet die notwendige Trocknung die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens zusätzlich.

[0003] DE 199 14 221 A1 (US-Äquivalent: US 6,287,448) offenbart ein vergleichsweise wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Lithium aus wässrigen Lösungen, bei dem zunächst aus einer wässrigen Lithiumsalzlösung ein Lithiumamalgam erzeugt wird, und in einem zweiten Schritt aus diesem Amalgam Lithium gewonnen wird, indem das Amalgam als Anode in einer Elektrolysezelle mit einem Lithiumionen leitenden Festelektrolyten und einer Lithiumkathode geschaltet wird. Der Festelektrolyt, ein keramisches Material oder ein Glas, trennt die Anoden- und Kathodenräume "heliumdicht", ist aber für Lithiumionen permeabel. Es werden einige Typen von geeigneten Lithiumionen leitenden Festelektrolyten genannt, nämlich a) Li-β"-Al₂O₃ oder Li-β-Al₂O₃, b) Lithiumanaloge von sogenannten NASICON-Keramiken mit bestimmter Struktur und Zusammensetzung, c) sogenannte LISICONS mit bestimmter Struktur und Zusammensetzung, d) Lithiumionenleiter mit Perowskitstruktur und einer bestimmten Zusammensetzung sowie e) sulfidische Gläser.

[0004] Eine andere Klasse bekannter Lithiumionenleiter leiten sich von Lithiumsilikat ab, wobei Silizium teilweise durch Aluminium, Phosphor und/oder Schwefel ersetzt ist. Beispielsweise lehrt US 4,042,482 monokline Verbindungen der Formel Li_{4+w-x-y}Si_{1-w-x-y}Al_wP_xS_yO₄, wobei w einen Wert von 0 bis 0,45, x einen Wert von 0 bis 0,5 und y einen Wert von 0 bis 0,35 aufweist,

und wobei mindestens einer der beiden Werte w oder (x+2y) 0,1 oder mehr beträgt. R.A. Huggins, Electrochimica Acta 22 (1977) 773-781 lehrt die Herstellung von festen Lösungen von LiSiO₄ mit Li₃PO₄ durch Heißpressen einer stöchiometrischen Mischung von Lithiumhydroxid, Siliziumdioxid und Ammoniumdihydrogenphosphat. Y.-W. Hu, I.D. Raistrick und R.A. Huggins offenbaren in Mat. Res. Bull. 11 (1976) 1227-1230 sowie in J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1240-1242 Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen durch Heißpressen einer Mischung von Lithiumphosphat und Lithiumsilikat. R.D. Shannon, B.E. Taylor, A.D. English und T. Berzins, Electrochimica Acta 22 (1977) 783-796, lehren die Herstellung derartiger Verbindungen durch Vermischen von Lithiumhydroxid, Siliziumdioxid und Aluminiumhydroxid auf 850 °C. In diesen Offenbarungen wird zwar die Verwendung dieser Verbindungen als Ionenleiter in Lithiumbatterien für möglich erachtet, sie haben sich jedoch für diesen Zweck praktisch nicht durchgesetzt.

[0005] DE 199 48 548 A1 offenbart pastöse Massen für elektrochemische Bauelemente, mit nanokristallinen Materialien und einer Matrix, unter anderem auch Li_{0,5}Si_{0,5}P_{0,5}O₄, das bei Korngrößen unter 10 Mikrometern auch ohne Matrix pastös ist. DE 44 36 392 A1 lehrt ferroelektrische Metallniobate und -tantalate der allgemeinen Zusammensetzung Me(II)A₂O₆ oder Me(III)AO₄, worin A Nb und/oder Ta und Me(II) sowie Me(III) zwei- oder dreiwertiges Metall, nämlich Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cd und/oder Zn bedeuten, die weiterhin 0,1 bis 20 Mol-% Li, Na und/oder K enthalten und Perowskitstruktur aufweisen. DE 34 15 326 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von phasenreinem Lithiumorthosilikat Li₄SiO₄ aus Lithiumhydroxid und amorphem SiO₂. EP 714 850 A2 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Doppelmetalloxiden der Formel XMO₃, in der X Li, Na, K, Pb, Ba, Mg, Ca, Sr, La, Y oder Bi und M Al, Mn, Ti, Zr, Sn, Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta oder W bedeuten, mit Partikelgrößen unterhalb von 1 Mikrometer, durch Kalzination einer Mischung der Oxide von X und M, eines amorphen Doppelmetalloxids oder entsprechender Vorläufer. WO 89/12027 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung keramischer Pulver und dünner Schichten durch Herstellung einer wässrigen Lösung von Metallsalzen und einer Aminosäure, Aufkonzentrieren der Lösung zum Einstellen einer gewünschten hohen Viskosität, Auftragen auf ein Substrat und Pyrolyse.

[0006] Geeignete Ionenleiter für die Herstellung von Lithium müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Neben geeigneten elektrochemischen Eigenschaften (beispielsweise gute Leitfähigkeit für Lithiumionen unter den angewendeten Verfahrensbedingungen, Stabilität gegenüber flüssigem Lithium und Lithiumamalgam sowie vernachlässigbar geringe Elektronenleitfähigkeit) sollen sie auch einfach und kostengünstig herstellbar sein, gut lagerfähig und einfach handhabbar sein, sowie eine möglichst hohe Stabilität und damit Langlebigkeit aufweisen. Ein besonderes Problem ist die Bildung von Mikrorissen, die sich unter elektrochemischer Bela-

stung bilden oder vergrößern und zu Leckagen von Quecksilber in das gewonnene Lithium führen. Die zur Lithiumgewinnung bekannten Ionenleiter erfüllen nicht alle diese Anforderungen in vollständig befriedigender Weise. Beispielsweise sind die von ihren elektrochemischen Eigenschaften her bevorzugten Li-β"-Al₂O₃, Li-β-Al₂O₃ oder Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken vergleichsweise teuer, und auch aufgrund ihrer Hygroscopicität nur unter besonderen Vorkehrungen handzuhaben und zu lagern, um ihre Leistungsfähigkeit im Verfahren nicht zu beeinträchtigen.

[0007] Es besteht die Aufgabe, verbesserte Verfahren zur Gewinnung von Lithium zu finden und insbesondere weitere Lithiumionenleiter zur Verwendung in diesem Verfahren, die den oben genannten Anforderungen entsprechen. Ferner besteht die Aufgabe, Verfahren zur Herstellung solcher Ionenleiter zu finden.

[0008] Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Gewinnung von Lithium aus Lithiumamalgam durch Elektrolyse an einem festen Lithiumionenleiter gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Lithiumionenleiter der Zusammensetzung Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄ verwendet, wobei x einen Wert von mindestens 0,3 und höchstens 0,7 hat. Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung eines festen Lithiumionenleiters der Zusammensetzung Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄, wobei x einen Wert von mindestens 0,3 und höchstens 0,7 hat, durch Verformen und Kalzinieren von Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄, wobei x einen Wert von mindestens 0,3 bis höchstens 0,7 hat und/oder von Verbindungen, die sich während der Kalzination dazu umsetzen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄ und/oder die Verbindungen in Form von Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von höchstens 5 Mikrometern verwendet.

[0009] Der Erfindung liegt einerseits die Erkenntnis zu Grunde, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Lithiumphosphatsilikate gute Lithiumionenleiter zur Gewinnung von Lithium aus Lithiumamalgam sind. Andererseits liegt ihr die Erkenntnis zu Grunde, dass bei Einsatz der vergleichsweise feinteiligen Lithiumsalze besonders dichte Lithiumphosphatsilikate hergestellt werden können, die besonders resistent gegen die Bildung von Rissen und daher dicht und sehr stabil sind.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Gewinnung von Lithium aus Lithiumamalgam durch Elektrolyse an einem festen Lithiumionenleiter wird in einer Elektrolysezelle durchgeführt, deren Anoden- und Kathodenräume durch einen Lithiumionen leitenden Festelektrolyt getrennt sind, der die Zusammensetzung Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄ aufweist, wobei x einen Wert von im Allgemeinen mindestens 0,3 und in bevorzugter Weise mindestens 0,4 sowie im Allgemeinen von höchstens 0,7 und in bevorzugter Weise höchstens 0,6 aufweist. Ein bevorzugter Festelektrolyt ist Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄ mit einem Wert x von etwa 0,5, und ein besonders bevorzugter Festelektrolyt ist Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄ mit einem Wert x von 0,5.

[0011] Verfahren zur Gewinnung von Lithium aus Li-

thiumamalgam durch Elektrolyse an einem festen Lithiumionenleiter, der die Anoden- und Kathodenräume einer Elektrolysezelle trennt, sind bekannt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird durchgeführt wie die bekannten Verfahren, mit dem Unterschied, dass der erfindungsgemäß zu verwendende Lithiumionenleiter Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄, wobei der Wert von x im Bereich von 0,3 bis 0,7 als Kathoden- und Anodenraum trennende Wand ("Membran") verwendet wird. Insbesondere wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Gewinnung von Lithium aus Lithiumamalgam genau so durchgeführt wie das aus DE 199 14 221 A1 (oder aus deren Äquivalenten EP 1 041 177 und US 6,287,448) bekannte Verfahren, mit dem Unterschied, dass der hier erfindungsgemäß zu verwendende Lithiumionenleiter Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄, wobei der Wert von x im Bereich von 0,3 bis 0,7 liegt, als Kathoden- und Anodenraum der Elektrolysezelle trennende Wand ("Membran") verwendet wird. Auf deren Lehre wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

[0012] Das im erfindungsgemäßen Verfahren zur Gewinnung von Lithium eingesetzte Lithiumamalgam ist eine Lösung von Lithium in Quecksilber, die bei der angewendeten Reaktionstemperatur flüssig ist. Es enthält im Allgemeinen mindestens 0,02 Gew.-% Lithium (rund 0,5 Atom-%) und in bevorzugter Weise mindestens 0,04 Gew.-% Lithium (rund 1 Atom-%) sowie im Allgemeinen höchstens 0,19 Gew.-% Lithium (5 Atom-%) und in bevorzugter Weise höchstens 0,1 Gew.-% Lithium (rund 3 Atom-%), Rest Quecksilber. Es kann auf jede beliebige Weise hergestellt werden, beispielsweise aus einer wässrigen Lithiumsalzlösung in einer Elektrolysezelle nach dem Amalgamverfahren. Dazu wird meist eine Lithiumchloridlösung mit einem Lithiumchloridgehalt von 220 bis 350 g/l eingesetzt und neben Lithiumamalgam (an der Kathode) Chlor (an der Anode) erzeugt, völlig analog dem bekannten Amalgamverfahren zur Chloralkalielektrolyse, nach dem weltweit in großem Maßstab beispielsweise Chlor und Natriumamalgam hergestellt werden, wobei letzteres oft zur Herstellung von Natronlauge mit Wasser zersetzt wird. Es ist ebenso möglich, andere Lithiumquellen einzusetzen, etwa Lithiumabfälle aus Batterien und Reaktionslösungen wie den bei der Umsetzung von lithiumorganischen Verbindungen mit halogensubstituierten Verbindungen und nachfolgender wässriger Aufarbeitung entstehenden Lithiumsalzlösungen. Auch hierbei entstehen meist wässrige Lithiumchloridlösungen, es können aber auch andere Lithiumhalogenide verwendet werden, und andere Lithiumsalze wie Lithiumsulfat, Lithiumsulfonate oder Lithiumsalze organischer Säuren. Sofern Lithiumchlorid eingesetzt wird, wird bei der Lithiumamalgamherstellung anodisch Chlor erzeugt, das wie üblich weiterverarbeitet wird, werden andere Lithiumsalze eingesetzt, so müssen gegebenenfalls andere verfahrenstechnische Maßnahmen ergriffen werden (bei der Verwendung von Lithiumsulfat entsteht beispielsweise anodisch Sauerstoff, und durch Zugabe lithiumhaltiger Basen muss ein pH-Wert der Sole im Bereich von 2 bis 4 eingestellt und

gehalten werden). Diese Maßnahmen sind bekannt.

[0013] Zu Gewinnung von metallischem Lithium aus Lithiumamalgam wird das Lithiumamalgam als flüssige, vorzugsweise bewegte Anode in einer Elektrolysezelle verwendet. Die Lithiumamalgam-Anode ist durch eine Lithiumionen leitende und ansonsten möglichst dichte Trennwand vom Kathodenraum getrennt, in dem sich flüssiges Lithium befindet. Durch Elektrolyse in einer derartigen Zelle wird das Lithium aus dem Amalgam in Form von Lithiumionen durch die Lithiumionen leitende Membran in den Kathodenraum überführt und dort zum Metall reduziert. Das Anodenpotential wird dabei so eingestellt, dass möglichst keine edleren Metalle als Lithium oxidiert werden, insbesondere kein Quecksilber zu Quecksilberionen. Das gewonnene Lithiummetall wird aus dem Kathodenraum abgezogen und in üblicher Weise weiterverarbeitet. In den Anodenraum wird frisches Lithiumamalgam zugeführt und an Lithium abgereichertes Amalgam oder Quecksilber abgezogen. Das Quecksilber oder das abgereicherte Amalgam wird in die Lithiumamalgamsynthese zurückgeführt. Das Verfahren wird bei einer Temperatur durchgeführt, bei der sowohl Lithiumamalgam als auch Lithium flüssig vorliegen und die Leitfähigkeit der Lithiumionen leitenden Trennwand für Lithiumionen ausreichend hoch ist. Die Reaktionstemperatur liegt typischerweise bei mindestens 150 °C, in bevorzugter Weise bei mindestens 180 °C und in besonders bevorzugter Weise bei mindestens 200 °C sowie im Allgemeinen bei höchstens 450 °C, in bevorzugter Weise bei höchstens 400 °C und in besonders bevorzugter Weise bei höchstens 350 °C. Vorzugsweise wird auf der Kathodenseite ein geringer Überdruck gegenüber der Anodenseite angewendet, um Leckagen von Quecksilber in das gewonnene Lithium zu verhindern. Dieser Überdruck liegt im Allgemeinen bei mindestens 0,1 bar, vorzugsweise mindestens 0,5 bar sowie im Allgemeinen bei höchstens 5 bar und vorzugsweise höchstens 1 bar.

[0014] Die Lithiumionen leitende Trennwand (auch einfach "Membran", "Ionenleiter", "Keramik" oder "Festelektrolyt" genannt) trennt Anoden- und Kathodenraum voneinander ab. Die Dichtung wird "heliumdicht" ausgeführt, so dass außer Lithium in ionischer Form keine Substanzen zwischen Anoden- und Kathodenraum ausgetauscht werden.

[0015] Die Form der Trennwand wird entsprechend der Form der Elektrolysezelle gewählt. Eine zweckmäßige und häufig verwendete Form der Lithiumionen leitenden Trennwand ist die eines einseitig geschlossenen Rohrs mit rundem oder anderem Querschnitt, an deren offenem Ende ein elektrisch isolierende Dichtung wie etwa ein elektrisch isolierender Ring mit einer heliumdichten, elektrisch isolierenden Glaslotverbindung angebracht ist. Solche Konstruktionen sind bekannt, vgl. z. B. GB 2 207 5645 A, EP 482 785 A1. Die Dicke der Trennwand wird so gewählt, dass mechanische Festigkeit (Stabilität und Druckbeständigkeit) und Dichtheit erreicht wird, aber andererseits der Wanderung der Lithi-

umionen durch die Trennwand nicht unnötig erschwert wird. Im Allgemeinen beträgt sie mindestens 0,3 mm und in bevorzugter Weise mindestens 1 mm sowie im Allgemeinen höchstens 5 mm, in bevorzugter Weise höchstens 3 mm und in besonders bevorzugter Weise höchstens 2 mm.

[0016] Besondere Anforderungen werden an die Dichtheit der Trennwand gestellt, um Leckagen von metallischem Quecksilber in das gewonnene Lithium zu verhindern. Wünschenswert sind "heliumdichte" Trennwände, die bei einem Helium-Lecktest Leckraten von weniger als 10^{-9} mbar pro Liter und Sekunde aufweisen. Auch die sonstigen Dichtungen des Systems sollten flüssigkeitsund gasdicht sein, um ein Diffundieren von Quecksilberdampf in die Umgebung oder in das gewonnene Lithium zu verhindern.

[0017] Zur Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Lithiumionen leitenden Trennwänden wird $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, wobei x einen Wert von mindestens 0,3 und höchstens 0,7 hat, in die gewünschte Form der Trennwand gebracht. Dies kann auf jede erdenkliche Art erfolgen, beispielsweise durch Verformen eines Pulvers aus $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ oder durch Synthese der Verbindung in der gewünschten Form. Ein einfaches und bevorzugtes Verfahren ist das Verformen einer Verbindung oder eines Gemisches von Verbindungen die sich letztendlich in Summe zu $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ umsetzen, in Pulverform und in der gewünschten Stöchiometrie, und die anschließende Umsetzung des Pulvers oder Pulvergemisches im Formteil zu $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, wobei x einen Wert von mindestens 0,3 und höchstens 0,7 hat.

[0018] Prinzipiell können alle Verbindungen und Verbindungsgemische eingesetzt werden, die sich bei der Herstellung des Ionenleiters in Summe zu $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ umsetzen. In bequemer und bevorzugter Weise werden Lithiumphosphat und Lithiumsilikat als wasserfreie ortho-Verbindungen Li_3PO_4 und Li_4SiO_4 verwendet. Es ist jedoch ebenso möglich, Verbindungen einzusetzen, die sich im Zuge der Herstellung des Ionenleiters in diese Substanzen umwandeln. Es können genauso auch kristallwasserhaltige Verbindungen oder Hydrate wie etwa $\text{Li}_3\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, meta-Verbindungen wie Li_2SiO_3 oder LiPO_3 oder Hydrogensalze wie Li_2HPO_4 oder LiH_2PO_4 verwendet werden. Die Stöchiometrie kann auch durch Zugabe von Phosphoroxiden wie P_2O_5 oder P_2O_3 , Siliciumdioxid, auch in hydratisierter oder teilhydratisierter Form ("Silicagel") Lithiumoxid und/oder Lithiumhydroxid eingestellt werden.

[0019] In bevorzugter Weise werden pulverförmige Einsatzstoffe verwendet, die eine bestimmte mittlere Korngröße aufweisen. Die mittlere Korngröße (oft kurz als "d50" bezeichnet) besagt, dass 50 Gew.-% des Pulvers in Form von Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens dieser mittleren Korngröße vorliegen. Bei größeren Partikeln wird die mittlere Korngröße mit Sieben gemessen, bei feineren Partikeln im Bereich von nur wenigen Mikrometern wird allgemein Laserlichtbeugung (nach der Norm ISO/DIS 13320 "Particle Size Ana-

lysis Guide to Laser Diffraction) verwendet. Bei kugelförmigen Partikeln entspricht die gemessene Partikelgröße dem Kugeldurchmesser, bei nicht kugelförmigen Partikeln wird durch das Messverfahren notwendigerweise ein effektiver Durchmesser der Partikel gemessen, der dem Durchmesser kugelförmiger Partikel des gleichen Volumens entspricht. Analog weisen die Pulver sogenannte d90-Werte auf, d.h., dieser Wert besagt, dass 90 Gew.-% des Pulvers in Form von Partikeln mit einem effektiven Durchmesser von höchstens diesem Wert vorliegen.

[0020] Die mittlere Korngröße der eingesetzten pulverförmigen Einsatzstoffe liegt im Allgemeinen bei höchstens 5 Mikrometer. In bevorzugter Form liegt sie bei höchstens 3 Mikrometer und in besonders bevorzugter Form bei höchstens 1 Mikrometer.

[0021] Es ist zwar nicht zwingend, aber darüber hinaus bevorzugt, dass das verwendete Pulver keine oder nur wenig vergleichsweise grobe Partikel enthält. Mit anderen Worten, in bevorzugter Weise liegt der d90-Wert nicht außerordentlich viel höher liegt als der d50-Wert. In bevorzugter Weise beträgt der d90-Wert höchstens das Fünffache des d50-Werts und in besonders bevorzugter Weise höchstens das Dreifache.

[0022] Das verwendete Pulver wird, falls es diese Korngröße nicht aufweist, vor der Verformung auf diese Korngröße eingestellt. Dazu kann jedes bekannte Zerkleinerungsverfahren eingesetzt werden. Besonders geeignet dazu sind Kugelmöhlen oder Attritormöhlen, in die das Pulver meist als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel (beispielsweise Wasser, Alkohole, Ether oder Kohlenwasserstoffe) eingebracht wird. Bevorzugt ist die Verwendung von Alkoholen, insbesondere C₁-C₄-Alkoholen (Methanol, Ethanol, Propanol, Isoopropanol, Butanol, sec.-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol) als Suspensionsmittel. In Attritormöhlen können d50-Werte von etwa 0,5 Mikrometer erreicht werden. Der wichtigste Parameter bei der Verwendung von Kugel- oder Attritormöhlen ist die Mahldauer. Es wird stets so lange gemahlen, bis die gewünschte Feinheit erreicht ist. Sofern ein Gemisch von Verbindungen eingesetzt wird, kann durch gemeinsame Vermahlung gleichzeitig die vor der Verformung notwendige intensive Vermischung bequem durchgeführt werden.

[0023] Die Verformung des Ionenleiters oder eines Substanzgemisches, aus dem er hergestellt wird, in die gewünschte Form erfolgt mit bekannten Verformungsverfahren, beispielsweise kaltisostatischem Pressen, heißisostatischem Pressen, Schlickerguss, oder Taping. Dazu wird das Pulver, falls erforderlich, nach dem Mahlschritt, und falls erforderlich, nach einer Entfernung von Suspensionsmittel, dem entsprechenden Verfahren unterzogen. Ein bevorzugtes Verformungsverfahren ist kaltisostatisches Pressen, Dazu wird das Pulver in einer Pressform gepresst, wobei ein Druck von im Allgemeinen mindestens 1000 bar, vorzugsweise mindestens 2000 bar und in besonders bevorzugter Weise mindestens 3000 bar angewendet wird.

[0024] Im Anschluss an die Verformung oder gleichzeitig mit der Verformung (etwa beim heißisostatischen Pressen) wird durch Erhitzen ("Tempern", Kalzinieren" oder "Sintern") der Ionenleiter dicht gebrannt und so die fertige Trennwand der Elektrolysezelle erzeugt. Sofern kein Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄, mit einem Wert x von mindestens 0,3 und höchstens 0,7 selbst verformt wurde, wird beim Sintern auch aus dem eingesetzten Pulvergemisch dieser Ionenleiter erzeugt. Die Sinterung erfolgt durch Erhitzen der Formlinge auf einer Temperatur von im Allgemeinen mindestens 700 °C, in bevorzugter Weise mindestens 800 °C und in besonders bevorzugter Weise mindestens 900 °C. Es wird so lange gesintert, dass bei der eingestellten Temperatur ein Ionenleiter der gewünschten Dichte erhalten wird. Im Allgemeinen wird mindestens 15 Minuten bei der Sinter-temperatur gehalten, in bevorzugter Weise mindestens 30 Minuten und in besonders bevorzugter Weise mindestens eine Stunde. Im Allgemeinen ist der Sintervorgang nach längstens 10 Stunden beendet, in bevorzugter Form wird über nicht mehr als 6 Stunden gesintert und in besonders bevorzugter Form über nicht mehr als 4 Stunden. Beim Aufheizen und Abkühlen der Formlinge auf oder von Sinter-temperatur ist darauf zu achten, dass Temperaturspannungen keine Risse hervorrufen. Im allgemeinen wird die Aufheiz- oder Abkühlrate daher nicht größer als 20 °C/min gewählt, in bevorzugter Weise nicht größer als 10 °C/min und in besonders bevorzugter Form nicht größer als 5 °C/min.

[0025] Auf diese Weise lassen sich hervorragend zur Lithiumgewinnung geeignete Lithiumionenleiter mit hoher Dichtheit und Rissbeständigkeit erzeugen.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines Lithiumionenleiters der Zusammensetzung Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄, x=0,5

[0026] 15,0 g (0,125 Mol) LiSiO₄ und 14,49 g (0,125 Mol) Li₃PO₄ wurden in einen Zirkondioxidbehälter gegeben und in 20 ml iso-Propanol aufgeschlämmt. In den Behälter wurden jeweils drei Mahlkugeln der Durchmesser 0,5 und 2 cm gegeben. Der verschlossene Behälter wurde 12 Stunden in einer Kugelmühle belassen. Anschließend wurde das iso-Propanol durch Verdampfen entfernt und das zurückbleibende Pulver durch ein Sieb gedrückt. Das Pulver wurde durch kaltisostatisches Pressen mit einem Druck von 3500 bar in Tiegförmig verformt, mit einer Aufheizrate von 1 °C/min auf 1000 °C erhitzt, 2 Stunden bei dieser Temperatur gesintert, und anschließend mit einer Abkühlrate von 1 °C/min abgekühlt.

Beispiel 2: Herstellung eines Lithiumionenleiters der Zusammensetzung Li_{4-x}Si_{1-x}P_xO₄, x=0,5

[0027] 15,0 g (0,125 Mol) LiSiO₄ und 14,49 g (0,125 Mol) Li₃PO₄ wurden in einen Zirkondioxidbehälter ge-

geben und in 20 ml iso-Propanol aufgeschlämmt. In den Behälter wurden jeweils drei Mahlkugeln der Durchmesser 0,5 und 2 cm gegeben. Der verschlossene Behälter wurde eine Stunde in einer Kugelmühle belassen, anschließend wurde noch in einer Attritormühle (1,5 kg ZrO₂-Mahlkugeln mit Durchmesser 2 mm) über 30 min nachgemahlen. Das iso-Propanol durch Verdampfen entfernt und das zurückbleibende Pulver durch ein Sieb gedrückt. Das Pulver wurde durch kaltisostatisches Pressen mit einem Druck von 3500 bar in Tiegelform verformt, mit einer Aufheizrate von 1 °C/min auf 1000 °C erhitzt, 2 Stunden bei dieser Temperatur gesintert, und anschließend mit einer Abkühlrate von 1 °C/min abgekühlt.

Beispiel 3: Lithiumionenleitung im Modellsystem

[0028] Die in Beispiel 1 hergestellte Keramik wurde im Modellsystem Lithium-Lithium bei 195 °C einer Überführungsmessung unterzogen. Dies entspricht dem Vorgehen bei der Elektrolyse von Lithiumamalgam, wobei jedoch auf beiden Seiten der Trennwand flüssiges Lithium verwendet wird. Die Polarität der Elektroden wurde so eingestellt, dass der Transport von außen in das Innere des Lithiumionenleiter-Tiegels erfolgte. Über einen Zeitraum von 70 Stunden wurde ein Strom von 1 mA angelegt. Die erreichte Stromausbeute war im Rahmen der Messgenauigkeit quantitativ. Risse des Ionenleiters wurden nicht beobachtet.

Patentansprüche

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man mittels kaltisostatischem Pressen verformt.
 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man beim kaltisostatischen Pressen einen Druck von mindestens 1000 bar anwendet.
 6. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man beim Kalzinieren eine Temperatur von mindestens 700 °C anwendet.
1. Verfahren zur Herstellung eines festen Lithiumionenleiters der Zusammensetzung $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, wobei x einen Wert von mindestens 0,3 und höchstens 0,7 hat, durch Verformen und Kalzinieren von $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, wobei x einen Wert von mindestens 0,3 und höchstens 0,7 hat und/oder von Verbindungen, die sich während der Kalzination dazu umsetzen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ und/oder die Verbindungen in Form von Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von höchstens 5 Mikrometern verwendet.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ und/oder die Verbindungen, die sich während der Kalzination dazu umsetzen, in Form von Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von höchstens 3 Mikrometern verwendet.
 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Verbindungen, die sich während der Kalzination zu $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ umsetzen, Lithiumphosphat Li_3PO_4 und Lithiumsilikat Li_4SiO_4 verwendet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 03 02 6513

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 1 186 337 A (JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST) 13. März 2002 (2002-03-13) * das ganze Dokument * -----	1-6	C25C7/04 C25C3/02 C22B26/12
A	GB 2 167 867 A (NAT RES DEV) 4. Juni 1986 (1986-06-04) * das ganze Dokument * -----	1-6	
A,D	US 4 042 482 A (TAYLOR BARRY EDWARD ET AL) 16. August 1977 (1977-08-16) * das ganze Dokument * -----	1-6	
A	US 4 390 460 A (MIYAUCHI KATSUKI ET AL) 28. Juni 1983 (1983-06-28) * das ganze Dokument * -----	1-6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25C C22B
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
München	6. Februar 2004	Swiatek, R	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	
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			

EPO FORM 1503 03/82 (P04CC3)

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

EP 03 02 6513

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente 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.

06-02-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1186337	A	13-03-2002	JP 2002087598 A	27-03-2002
			EP 1186337 A2	13-03-2002
			US 2002060390 A1	23-05-2002

GB 2167867	A	04-06-1986	KEINE	

US 4042482	A	16-08-1977	DE 2702080 A1	28-07-1977
			FR 2338897 A1	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

US 4390460	A	28-06-1983	JP 1713989 C	27-11-1992
			JP 2029614 B	02-07-1990
			JP 57060669 A	12-04-1982
			DE 3170733 D1	04-07-1985
			EP 0049145 A1	07-04-1982
			KR 8801421 B1	01-08-1988

EPO FORM P0461

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