

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 597 086

②1 N° d'enregistrement national :

87 05105

⑤1 Int Cl* : C 01 B 15/043.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10 avril 1987.

③0 Priorité : US, 11 avril 1986, n° 850 637.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 42 du 16 octobre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : LITHIUM CORPORATION
OF AMERICA. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Dennis Joseph Salmon.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Claude Rodhain.

⑤4 Procédé de préparation d'oxyde de lithium de haute pureté.

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé de prépa-
ration d'oxyde de lithium de haute pureté. Suivant l'invention,
on décompose de l'oxyde de lithium impur à une température
de 350 à 450 °C dans une atmosphère inerte et anhydre pour
produire de l'oxyde de lithium pur, et on chauffe l'oxyde de
lithium pur obtenu sous une pression qui n'est pas supé-
rieure à 0,2 kPa à 900 °C ou plus, pendant au moins une heure
pour obtenir de l'oxyde de lithium de haute pureté, d'une
pureté de 99 % ou plus. Un tel oxyde de lithium est notam-
ment utile pour la préparation des accumulateurs au lithium.

FR 2 597 086 - A1

"Procédé de préparation d'oxyde de lithium de haute pureté."

La présente invention est relative à un procédé en deux étapes à température élevée pour préparer de l'oxyde de lithium d'une pureté supérieure à 99% à partir de peroxyde de lithium de faible pureté (de 85 à 95%).

5 L'oxyde de lithium contient de manière spécifique des impuretés qui proviennent des matières premières à partir desquelles l'oxyde de lithium est produit. L'oxyde de lithium contient de manière spécifique de faibles quantités d'hydroxyde de lithium ou de carbonate de lithium. Les
10 principales utilisations finales de l'oxyde de lithium se trouvent dans la préparation de produits pharmaceutiques, d'accumulateurs au lithium et de réacteurs de fusion thermonucléaire. En revanche, dans les opérations de fusion thermonucléaire, on requiert de l'oxyde de lithium de haute
15 pureté dans la mesure où les impuretés, notamment l'hydroxyde de lithium et le carbonate de lithium, fondent à une température trop basse. Pour les utilisations dans un accumulateur au lithium, les impuretés formées par l'hydroxyde de lithium et le carbonate de lithium, ne sont
20 pas solubles dans les solvants organiques utilisés pour la préparation des accumulateurs au lithium.

Un procédé de préparation d'oxyde de lithium à partir de peroxyde de lithium, est décrit par R.O. Bach dans le
25 brevet US-A-3.321.277. Dans ce procédé, on décompose thermiquement le peroxyde de lithium en oxyde de lithium en chauffant doucement à une température de 225 à 250°C dans une atmosphère inerte, de préférence sous un vide de 133,32 à 666,6 Pa jusqu'à 24 heures.

30 Le brevet US-A-2.424.512 délivré à R.A. Stauffer, décrit un procédé pour récupérer de l'oxyde de lithium à partir de minerais de phosphate et de silicate. Dans ce procédé, on forme des granulés avec les minerais et de la chaux, et on chauffe les granulés sous une pression réduite inférieure à 133,32 Pa et à une température supérieure à

35

900°C, ce qui provoque le déplacement de l'oxyde de lithium par la chaux. L'oxyde est séparé par distillation et condensé.

5 A.J. Cohen dans "Inorganic Synthesis", vol. 5, Ch. 1A, pages 3 à 4, McGraw-Hill, New York (1957), a décrit un procédé de préparation d'oxyde de lithium en chauffant de l'hydroxyde de lithium anhydre à environ 675°C sous vide pendant une demi-heure.

10 Le brevet US-A-4.221.775 de James A. Anno et de Howard H. Bowing, décrit la préparation d'oxyde de lithium poreux à partir d'hydroxyde de lithium ayant une pureté d'au moins 97%. Le monohydrate d'hydroxyde de lithium formant le produit de départ, est chauffé jusqu'à son point de fusion pour éliminer l'eau de cristallisation et produire de l'hydroxyde
15 de lithium anhydre. La poursuite du chauffage de l'hydroxyde de lithium anhydre au-dessus de son point de fusion, est ensuite effectuée dans une atmosphère inerte tout en empêchant la conversion de l'hydroxyde de lithium en oxyde de lithium. L'hydroxyde de lithium anhydre fondu est ensuite
20 refroidi à une température inférieure à son point de fusion tout en étant protégé par l'atmosphère inerte jusqu'à une température inférieure à 150°C. L'hydroxyde de lithium refroidi est ensuite soumis à une pression n'excédant pas
25 0,266 Pa, de préférence inférieure à 0,133 Pa, à une température de 150 à environ 200°C et il est maintenu à cette température jusqu'à ce que la conversion totale en oxyde de lithium ait lieu. La pureté du produit est de 98,1%.

30 Un besoin permanent pour un procédé utile de préparation de Li_2O de haute pureté a donné naissance à un certain nombre de procédés de préparation d'oxyde de lithium. L'oxyde de lithium de haute pureté est nécessité à la fois pour les industries des accumulateurs et de la fusion, mais de l'oxyde de lithium à des puretés de 99% ou plus, n'a pas
35 encore été obtenu.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de préparation d'oxyde de lithium de haute pureté, caractérisé en ce que:

5 (a) on décompose du peroxyde de lithium impur à une température de 350 à 450°C, dans une atmosphère anhydre et inerte pour préparer de l'oxyde de lithium impur, et

(b) on chauffe l'oxyde de lithium impur sous une pression qui n'est pas supérieure à 0,2 kPa à 900°C ou plus pendant au moins une heure pour obtenir de l'oxyde de lithium de haute pureté avec une pureté de 99% ou plus.

Suivant d'autres caractéristiques de l'invention:

L'oxyde de lithium impur de l'étape (a) est chauffé dans l'étape (b) sous vide à une température de 900°C à 1000°C.

15 L'oxyde de lithium impur de l'étape (a) est chauffé dans l'étape (b) sous une pression qui n'est pas supérieure à 0,1 kPa.

L'oxyde de lithium impur de l'étape (a) est chauffé dans l'étape (b) sous une pression de 0,1 kPa.

20 Une caractéristique importante du procédé de la présente invention, consiste en l'élimination de l'oxygène actif et de l'humidité pendant le chauffage à basse température au cours de la première étape du procédé. Ceci réduit la corrosion du matériau de creuset, la dégradation du produit et le frittage, et cela améliore la charge dans le creuset en un matériau de meilleure qualité à environ 90 à 25 95% d'oxyde de lithium, contenant seulement de l'hydroxyde de lithium et du carbonate de lithium comme impuretés. Avec des teneurs en impuretés réduites à des températures élevées, les problèmes dus à la corrosion des creusets et au frittage du produit, sont réduits ou éliminés. Dans les conditions opératoires de la présente invention, le produit est obtenu 30 sous la forme d'une poudre friable non frittée qui peut être facilement retirée de son récipient.

35

Dans la première étape du procédé, on décompose du peroxyde de lithium d'une pureté de 85 à 95% à des températures de 350 à environ 450°C pour produire de l'oxyde de lithium impur contenant comme impuretés des quantités résiduelles de carbonate de lithium et d'hydroxyde de lithium. On évite des températures supérieures à 450°C dans la mesure où l'hydroxyde de lithium fond à environ 450°C et provoque le frittage du produit. Les températures inférieures à 350°C ne sont pas utilisées dans la mesure où le peroxyde de lithium se décompose très lentement en-dessous de 350°C.

Dans la première étape, on chauffe le peroxyde de lithium sous une atmosphère inerte telle que d'argon, d'azote, d'hélium, de néon ou de krypton dans un récipient inerte qui peut être en aluminium, en acier inoxydable, en alumine, en nickel, en verre thermique ou pour température élevée, ou en d'autres matériaux inertes à l'égard des composés à base de lithium à des températures élevées. Il est important que l'eau soit éliminée du procédé. Il est utile mais pas nécessaire d'éliminer l'oxygène.

L'oxyde de lithium produit dans la première étape, contenant des quantités notables allant jusqu'à 20% ou plus de carbonate de lithium et d'hydroxyde de lithium comme impuretés, est chauffé à environ 900°C ou plus, sous un vide moyen de préférence dans un creuset qui peut être un creuset rotatif ou vibrant, un creuset mis en vibration par des ultrasons ou d'autres creusets munis d'un dispositif quelconque d'agitation ou de vibration. Les creusets utiles sont fabriqués en alumine, en magnésie, en graphite, en métal ou en métal revêtu avec un film ou un revêtement inerte à température élevée. On peut utiliser des températures inférieures à 900°C mais on obtient de l'oxyde de lithium de faible pureté. Des températures plus élevées, inférieures à la température de fusion de l'oxyde de lithium, peuvent être utilisées et on obtient un produit finement pulvérulent. Les

températures supérieures à 1000°C ne sont pas nécessaires pour préparer le produit requis de la présente invention, le chauffage à environ 900 jusqu'à environ 1000°C est ainsi approprié et préféré. On peut chauffer jusqu'à 1200°C-1300°C
5 mais à ces températures élevées, l'attaque du creuset par l'oxyde de lithium produit, est accrue de manière non satisfaisante.

La deuxième étape du procédé de la présente invention, est réalisée sous un vide moyen. Un vide moyen est nécessaire
10 pour éliminer l'oxygène et aider à l'élimination des produits de décomposition des faibles quantités de carbonate de lithium et/ou d'hydroxyde de lithium présents dans le peroxyde de lithium formant le produit de départ de la première étape. Le vide fourni par les fours à vide
15 disponibles dans le commerce capables de fournir un vide d'environ 0,2 kPa ou plus, est approprié. Un vide préféré est d'environ 0,1 kPa ou moins.

Le carbonate de lithium et l'hydroxyde de lithium se décomposent à des températures de 800 à 1000°C pour produire
20 de l'oxyde de lithium et de l'eau ou de l'oxyde de lithium et du bioxyde de carbone. Cette conversion peut être partiellement réalisée dans une atmosphère inerte à 900°C ou plus et à la pression atmosphérique, mais elle a totalement lieu à 900°C ou plus sous vide. A des températures
25 supérieures à 1000°C, l'attaque du creuset par les composés à base de lithium, est plus importante qu'à des températures plus basses. On évite l'attaque du creuset dans la mesure où il n'est pas souhaitable d'avoir des matériaux du creuset dans l'oxyde de lithium produit.

De manière surprenante par rapport à l'art antérieur, le procédé de la présente invention de préparation d'oxyde de lithium de haute pureté, met en oeuvre des conditions opératoires qui ne requièrent pas un appareillage particulier original, ou des conditions opératoires inhabituelles pour
30

produire de l'oxyde de lithium ayant des puretés qui n'ont pas été préalablement obtenues.

Les exemples suivants illustrent plus en détail la présente invention.

5 Exemple 1

On a introduit dans un récipient d'aluminium, 450 g d'un échantillon de peroxyde de lithium sec à 90% contenant 8% d'hydroxyde de lithium et 2% de carbonate de lithium. On a ensuite chauffé l'échantillon sous une atmosphère d'argon dans des conditions anhydres non oxydantes à 425°C pendant deux heures. Le produit issu de la première étape de chauffage comprenant 300 g d'oxyde de lithium à 85% et contenant 12% d'hydroxyde de lithium et 3% de carbonate de lithium, a été disposé dans un creuset d'alumine de haute pureté (99%) et chauffé à 950°C sous un vide d'environ 0,1 kPa pendant deux heures. L'analyse a révélé que le produit (270 g) était de l'oxyde de lithium à 99,97%. Le produit se présentait principalement sous la forme d'une poudre fine qui contenait quelques petits morceaux de produit.

20 Exemple de comparaison A

On a répété l'exemple 1 en utilisant une température de chauffage de 850°C au cours du chauffage sous vide de la deuxième étape. La pureté de l'oxyde de lithium produit était de 97%.

25 Exemple de comparaison B

On a répété l'exemple 1 à l'exception du fait que l'on n'a pas utilisé de vide pendant la deuxième étape en chauffant à 950°C et que le chauffage a été réalisé sous une atmosphère d'argon. La pureté de l'oxyde de lithium était de 95%.

30 Exemple de comparaison C

On a tenté un procédé en une étape à 900°C sous vide en présence d'argon mais la décomposition du peroxyde a été si violente qu'à la fois le produit et le réactif ont été violemment éjectés du creuset.

35

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'oxyde de lithium de haute pureté, caractérisé en ce que:

(a) on décompose du peroxyde de lithium impur à une température de 350 à 450°C, dans une atmosphère anhydre et inerte pour préparer de l'oxyde de lithium impur, et

(b) on chauffe l'oxyde de lithium impur sous une pression qui n'est pas supérieure à 0,2 kPa à 900°C ou plus pendant au moins une heure pour obtenir de l'oxyde de lithium de haute pureté avec une pureté de 99% ou plus.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde de lithium impur de l'étape (a) est chauffé dans l'étape (b) sous vide à une température de 900°C à 1000°C.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'oxyde de lithium impur de l'étape (a) est chauffé dans l'étape (b) sous une pression qui n'est pas supérieure à 0,1 kPa.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'oxyde de lithium impur de l'étape (a) est chauffé dans l'étape (b) sous une pression de 0,1 kPa.