

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C25C 3/02 (2006.01)

C25C 7/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00811499.4

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1284884C

[22] 申请日 2000.8.24 [21] 申请号 00811499.4

[30] 优先权

[32] 1999.8.24 [33] DE [31] 19940069.5

[86] 国际申请 PCT/EP2000/008278 2000.8.24

[87] 国际公布 WO2001/014616 德 2001.3.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.22

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·普特尔 G·胡贝尔

K·希尔勒-阿恩特 D·施拉福尔

J·古茨

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

从水溶液中电化学制备碱金属的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种电解池，该电解池包含一个装有至少一种碱金属盐水溶液的阳极室、一个阴极室和一种用于将阳极室和阴极室彼此分隔开的固体电解质。本发明的特征在于该固体电解质与阳极室接触的那部分表面和/或与阴极室接触的那部分表面还具有至少一层离子传导层。

1. 一种电解池，该电解池包括一个装有至少一种碱金属盐水溶液的阳极室、一个阴极室和一种用于将阳极室和阴极室彼此分隔开的固体电解质，其中该固体电解质与阳极室接触的那部分表面和/或与阴极室接触的那部分表面还具有至少一层离子传导层，其中：

(a) 至少一种碱金属盐是锂盐，或者由两种或多种锂盐组成的混合物，并且该固体电解质选自锂- β'' -氧化铝、锂- β -氧化铝、锂- β/β'' -氧化铝、NASICON 陶瓷的锂类似物、LISICON 和具有钙钛矿结构的 Li 离子导体；或者

(b) 至少一种碱金属盐是钠盐，或者由两种或多种钠盐组成的混合物，并且该固体电解质选自钠- β'' -氧化铝、钠- β -氧化铝、钠- β/β'' -氧化铝以及 NASICON 陶瓷类；或者

(c) 至少一种碱金属盐是钾盐，或者由两种或多种钾盐组成的混合物，并且该固体电解质选自钾- β'' -氧化铝、钾- β -氧化铝、钾- β/β'' -氧化铝以及 NASICON 陶瓷的钾类似物。

2. 如权利要求 1 所述的电解池，其中涉及固体电解质与阳极室接触的表面的至少一层离子传导层是一种聚合物电解质；一种陶瓷电解质；一种化合物，其中夹有在权利要求 1 中限定的至少一种碱金属盐的碱金属离子；或者由上述两种或多种物质组成的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的电解池，其中涉及固体电解质与阴极室接触的表面的至少一层离子传导层是一种碱金属盐，其中该碱金属与权利要求 1 所限定的碱金属盐中的碱金属相同；一种化合物，其中夹有在权利要求 1 中所限定的至少一种碱金属盐的碱金属离子；或者由上述两种或多种物质组成的混合物。

4. 如权利要求 3 所述的电解池，其中：

(a) 在权利要求 1 中限定的至少一种碱金属盐是锂盐或者是由两种或多种锂盐组成的混合物，以及

(aa) 涉及固体电解质与阴极室相接触的表面的碱金属盐选自 LiOH、LiNH₂、LiCl、LiBr、LiI、LiOR 和由其中的两种或多种形成的混合物；

(bb) 夹有锂离子的化合物是石墨、 C_6Li 或它们的混合物；或者

(b) 在权利要求 1 中限定的至少一种碱金属盐是钠盐或者由两种或多种钠盐组成的混合物，以及

(aa) 涉及固体电解质与阴极室相接触的表面的碱金属盐选自 $NaOH$ 、 $NaNH_2$ 、 $NaCl$ 、 $NaBr$ 、 NaI 、 $NaOR$ 和由其中的两种或多种形成的混合物；

(bb) 夹有钠离子的化合物是石墨、 C_6Na 或它们的混合物；或者

(c) 在权利要求 1 中限定的至少一种碱金属盐是钾盐或者由两种或多种钾盐组成的混合物，以及

(aa) 涉及固体电解质与阴极室相接触的表面的碱金属盐选自 KOH 、 KNH_2 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 KOR 和由其中的两种或多种形成的混合物；

(bb) 夹有钾离子的化合物是石墨、 C_6K 或它们的混合物，

其中 R 是具有 1-5 个碳原子的直链或支链烷基。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的电解池，其中：

(a) 在权利要求 1 中限定的至少一种碱金属盐是锂盐或者由两种或多种锂盐组成的混合物，并且在阴极上形成锂，或者

(b) 在权利要求 1 中限定的至少一种碱金属盐是钠盐或者由两种或多种钠盐组成的混合物，并且在阴极上形成钠，或者

(c) 在权利要求 1 中限定的至少一种碱金属盐是钾盐或者由两种或多种钾盐组成的混合物，并且在阴极上形成钾。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的电解池，其中阴极是钢质阴极，并且由一种液体电解质将该阴极与固体电解质分隔开。

7. 如权利要求 6 所述的电解池，其中液体电解质为电解质熔体。

8. 如权利要求 7 所述的电解池，其中：

(a) 在权利要求 1 中限定的至少一种碱金属盐是锂盐或者由两种或多种锂盐组成的混合物，并且电解质熔体是 $LiOH$ 熔体；或者

(b) 在权利要求 1 中限定的至少一种碱金属盐是钠盐或者由两种或多种钠盐组成的混合物，并且电解质熔体是 $NaOH$ 熔体、 $NaNH_2$ 熔体或它们的混合物；或者

(c) 在权利要求 1 中限定的至少一种碱金属盐是钾盐或者由两种或多种钾盐组成的混合物，并且电解质熔体是 KOH 熔体、 KNH_2 熔体或它们的

混合物。

9. 一种用于从含有至少一种碱金属盐的水溶液中制备该碱金属的方法，该方法使用权利要求 1 或 2 所述的电解池。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中至少一种碱金属盐的水溶液是由碱金属废物获得的。

11. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述至少一种碱金属盐的水溶液是由锂废物获得的锂盐的水溶液。

从水溶液中电化学制备碱金属的方法

本发明涉及一种利用电化学方法从水溶液中获得碱金属的电化学方法并涉及用于实施该方法的电解池。本发明还涉及一种再循环来自水溶液的碱金属的电化学方法。

对本发明而言，碱金属是锂、钠和钾。

锂是一种用于无机化学的重要基本原料并具有很广泛的用途，例如可用于锂电池、有机锂化合物制备，以及用于添加到铝或镁中以获得合金。锂的工业制备方法是在 400-460℃ 的温度下对氯化锂和氯化钾的低共熔混合物进行熔融电解（Ullmann 工业化学百科全书（Encyclopedia of Industrial Chemistry），第 6 版，1998 年，电子出版社（Electronic Release））。该方法的能耗高（28-32k Wh/kg 锂）。该方法还存在严重的缺点，也就是只能使用无水的氯化锂。氯化锂主要是按水溶液的形式获得，因此，为了获得无水的固体氯化锂就必须用高能方法进行处理。由于氯化锂是吸湿的，因此它的干燥和处理都是特别昂贵的。

利用锂进行的有机反应常常产生锂盐的水溶液。锂电池日益增高的用量也产生相应的含锂废物，而这些废物也同样转变成锂的水溶液。由于锂是非常昂贵的，甚至以锂盐形式存在的产品也是如此，因此，锂的再循环是令人感兴趣的。

US4, 156, 635 和 J. F. Cooper 等，Proc. Electrochem. So. 1995, pp.95-11, 280-290 描述了一种使用锂汞齐电极来从锂盐水溶液中电化学制备锂的方法。为此使用一种汞齐阴极对锂溶液，特别是对氢氧化锂溶液进行电解。这形成了锂汞齐，其在二次电解池中成为阳极。这里的锂阴极和汞齐阳极借助于氮化硼的密封作用而被相互隔开。在该二次电解池中的电解质是两种碱金属碘化物（优选是 LiI 和 CsI，或者是 LiI 和 KI）的 2cm 盐熔体，而金属锂就沉积在阴极上。此处的电流密度为 1-4kA/m²，没有传质限制。按照该方法，从汞齐中回收锂的电流效率

(Stromausbeute) 只达到 81-87%。一个特别严重的问题是所获得的锂被汞污染，因为汞可以通过电解质进行扩散。

钠是一种用于无机化学的重要基本原料并被用来制备例如氨基钠、醇钠和硼氢化钠。例如，可以按照 Downs 方法，通过对熔融氯化钠电解来以工业规模制造钠。该方法的能耗高，达到 $> 10\text{ k Wh/kg}$ 钠 (Büchner 等, Industrielle Anorganische Chemie, 第 2 版, Verlag Chemie, pp.228 及以下页)。该方法还存在一个严重的缺点，也就是在停止运行时由于盐熔体的固化而使电解池受损。按 Downs 方法制得的金属钠也存在一个缺点，也就是该金属钠在生产过程中被钙污染，虽然通过后续的纯化可以降低钙的残留量，但却不能将钙完全除去。

钾也是一种用于无机化学的重要基本原料并被用来制备例如醇钾、氨基钾和钾合金。目前，钾的工业规模生产主要是通过氯化钾与钠的反应来进行的。该反应首先产生 NaK，然后通过将 NaK 蒸馏来将其分级。通过经常地从反应区抽吸钾蒸气，可以获得良好产率，因此促使反应平衡向钾的一侧转移 (Ullmann 工业化学百科全书, 第 6 版, 1998 年, 电子出版社)。该方法的一个缺点是工艺操作在高温 (870°C) 下进行。另外，所获的钾含有约 1% 的钠污染物，因此仍然需要通过进一步精馏来将其纯化。最大的缺点在于所用的钠是昂贵的。其理由是，钠是通过 Downs 方法对熔融氯化钠进行电解来以工业规模制造的，该方法所需的能耗至少为 10 k Wh/kg 钠，对应于约 5.3 k Wh/kg 钾 (按 100% 产率计)。

GB1, 155, 927 描述了一种用于从钠汞齐获得钠金属的电化学方法，该方法使用一种固体钠离子导体，也就是 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，并使用汞齐作为阳极和使用钠作为阴极。但是，在 GB1, 155, 927 中描述的方法没有给出有关钠转化率、产品纯度和电流密度的数据。另外，此处所描述的体系在按其要求保护的溫度范围进行操作时，在数天的操作过程中出现不稳定。

用于按照电化学方法制备碱金属并具有固体离子导体的电解池常常不适合于在长时间内连续地操作。其理由是，在经过一段时间操作之后，该固体离子导体变得机械不稳定。

因此，本发明的目的是开发一种没有上述缺点 (高能耗、在钠中含

钙、高温等)的方法。本发明的另一个目的是提供一种适合于实施该方法的电解池。本发明的再一个目的是开发一种能够将含水碱金属废液中的碱金属,特别是含水锂废液中的锂,再循环的方法。

我们发现该目的由如下方法达到,该方法包括在一种具有固体离子导体的新式电解池中进行电解。该离子导体将电解池分隔成两部分。在其一部分中存在液态碱金属,它将在阴极上形成。在其另一部分中存在由相同碱金属的盐形成的水溶液,而该水溶液与一个阳极相接触。任何可从市场上获得的阳极材料皆可用作阳极。

这种类型的碱金属离子导体常常不能耐受水和/或碱金属的作用,因此在只进行了短期的实验之后就会导致金属离子导体受损。这种损害包括离子导体的机械破坏或其离子传导性的丧失。因此本发明的再一个目的是要使离子导体在长期工作寿命中保持稳定。通过向离子导体的合适侧施涂一种离子传导性保护层就可以使该离子导体的工作寿命大大增加。

因此,本发明还提供一种电解池,该电解池包括一个装有至少一种碱金属盐水溶液的阳极室、一个阴极室和一种用于将阳极室和阴极室彼此分隔开的固体电解质,其中该固体电解质与阳极室接触的那部分表面和/或与阴极室接触的那部分表面还具有至少一层离子传导层。

本发明还提供一种使用上述电解池从含有至少一种碱金属盐的水溶液中制备该碱金属的方法。

对于在阳极室中的碱金属盐水溶液一般没有限制,任何合适的碱金属盐溶液皆可使用。除了纯的水溶液之外,还可以使用那些与水混溶性有机溶剂形成的混合物,条件是该有机溶剂在反应条件下能够保持稳定。这类溶剂的例子有醇类,例如甲醇和乙醇,还有碳酸酯类,例如碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯。

同样,对阳极室的形状和设计也没有限制,但其条件是必须保证阳极室的器壁能够耐受阳极溶液的作用,并且在固体电解质上与阳极室接触的那部分表面必须足以实施碱金属的制备工艺。

在实施本发明方法时,一般应使碱金属盐水溶液在阳极室中运动并

使阳极浸入水溶液中。该溶液的运动可以由任何合适的方式来进行，但优选是用搅拌设备搅拌或用泵循环。

浸入水溶液中的阳极可以用任何从市场上获得的材料制成。适合作为阳极材料的例子有贵金属，例如铂，或者基于钛的金属氧化物，或者是 RuO_xTiO_x 类型的混合氧化物，或者石墨、碳电极或二氧化铅。

在本发明电解池中，一种氩密封的碱金属离子传导性固体电解质将阳极室和阴极室相互分隔开。

此处所说的离子导体优选满足下述条件：

1. 该离子导体在反应温度下具有优良的碱金属离子传导性 ($\sigma > 0.005\text{S/cm}$)。

2. 该离子导体具有非常低的电子传导性。

在制备钠时，可用于该目的的材料是陶瓷类，例如 NASICON (Na^+ 超离子导体)，其组成详细地记载于下列文献中：EP-A0 559 400 和 A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics*, 1997, 104, pp.1-11 以及其中列出的文献，特别是在第 3 页左栏中的文献。钠离子传导性玻璃、沸石和长石也都适合使用。优选使用钠- β'' -氧化铝、钠- β -氧化铝或钠- β/β'' -氧化铝。

在制备钾时也可以使用众多种类的材料。陶瓷类和玻璃类均可使用。适用材料的例子如下： KBiO_3 (T. N. Nguyen 等, *Chem. Mater.*, 1993, 5, pp.1273-1276); 氧化镓-二氧化钛-氧化钾体系 (S. Yoshikado 等, *Solid State Ionics*, 1992, 53-56, pp.754-762); 氧化铝-二氧化钛-氧化钾体系和 KASICON (K^+ 超离子导体)，其组成详细地记载于下述文献中：M. Lejeune 等, *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 51, pp.273-276。优选使用钾- β'' -氧化铝、钾- β -氧化铝或钾- β/β'' -氧化铝，这些材料可以分别使用钠- β'' -氧化铝、钠- β -氧化铝和钠- β/β'' -氧化铝作为原料通过阳离子交换来制造。

在制备锂时也可以使用众多种类的材料。特别是可以使用陶瓷类和玻璃类材料。

下列的固体电解质特别适合于按本发明方法来制备锂。

1. $\text{Li}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Li}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$, 这两种材料可以分别使用 $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Na}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为原料由锂离子置换钠离子来制造(O. Schäf, T. Widmer, U. Guth, Ionics, 1997, 3, pp.277-281)。

2. NASICON 陶瓷的锂类似物, 其由一种 $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]$ 网络构成, 其中 $\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Hf}$ 。这些材料所具有的一般组成为 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{2-x}\text{A}_x(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3$, 其中 $\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Hf}$; $\text{A}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Al}$ (A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, Solid State Ionics, 1997, 104, pp.1-11, 及其中所列的文献)。

3. LISICON, 该材料具有 $\gamma\pi-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 结构且其组成为 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$, 其中 $-0.36 < x < +0.87$; 或 $\text{Li}_{3+x}\text{Y}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_4$, 其中 $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$; $\text{Y}=\text{P}, \text{V}, \text{Cr}$ (A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, Solid State Ionics, 1997, 104, pp.1-11, 及其中所列的文献)。

4. 具有钙钛矿结构的锂离子导体, 其一般组成分别为 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{La}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{Ln}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ (A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, Solid State Ionics, 1997, 104, pp.1-11, 及其中所列的文献; EP-A0 835 951)。

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

然而, 优选的是锂- β'' -氧化铝、锂- β -氧化铝和锂- β/β'' -氧化铝, 在各种情况下它们可以分别使用钠- β'' -氧化铝、钠- β -氧化铝和钠- β/β'' -氧化铝作为原料由阳离子交换来制备。NASICON 陶瓷材料的锂类似物也是优选的。

因此, 本发明还提供一种如上所述的电解池, 其中:

(a) 至少一种碱金属盐是锂盐, 或者是由两种或多种锂盐组成的混合物, 并且该固体电解质选自锂- β'' -氧化铝、锂- β -氧化铝、锂- β/β'' -氧化铝和 NASICON 陶瓷的锂类似物; 或者

(b) 至少一种碱金属盐是钠盐, 或者是由两种或多种钠盐组成的混

合物，并且该固体电解质选自钠- β'' -氧化铝、钠- β -氧化铝、钠- β/β'' -氧化铝以及 NASICON 陶瓷类；或者

(c) 至少一种碱金属盐是钾盐，或者是由两种或多种钾盐组成的混合物，并且该固体电解质选自钾- β'' -氧化铝、钾- β -氧化铝、钾- β/β'' -氧化铝以及 NASICON 陶瓷的钾类似物。

该固体电解质合适的是具有薄壁但耐压的管形式，其一端密闭 (EP-B0 424 673)，其开口端借助于氩密封且同样是电绝缘的玻璃焊接安装有一个电绝缘环 (GB2 207 545, EP-B0 482 785)。该碱金属离子传导性固体电解质的壁厚通常为 0.3-5mm，优选为 1-3mm，特别优选为 1-2mm。

该一端密闭的管的截面形状优选呈环形。但是，其他可能的截面形状是那些带有扩大表面的形状，例如可以由两个或多个环形区结合而成。

如上所述，通常使用这样的固体电解质，该固体电解质在氩泄漏试验中所显示的泄漏速率低于 10^{-9} (毫巴·l) /s，也就是氩密封至可检测的极限。这种严格防止泄漏的要求是必要的，因为必须总是避免氧和/或大气中的水分与碱金属接触。另外还必须把碱金属和水溶液相互分隔开，若非如此，就不能保证电解池的可靠操作，或者不能保证本发明方法的可靠实施，因为在处于一方的水或湿气与处于另一方的碱金属之间的反应会强烈地放热。

对本发明而言，如上所述涉及固体电解质与阳极室和/或阴极室相接触的表面的至少一层离子传导层的组成通常可以是任何传导待在本发明方法中制备的碱金属的离子并且耐受反应条件的化合物。对本发明而言，术语“反应条件”既包含物理条件，例如电解电压、温度或压力，也包含化学条件，例如反应的 pH 值或阳极电解液或阴极电解液的组成。

在一个优选实施方案中，本发明提供一种如上所述的电解池，其中涉及固体电解质与阳极室接触的表面的至少一层离子传导层是一种聚合物电解质(对于锂: 例如 L. Kavan 等, Chem. Rev., 1997, 97, pp.3061-3082 及其中所列的文献; 对于钠: 例如 NAFION[®] (一种具有 DuPont 商标的离子交换膜, 该离子交换膜用一种由带有羧酸基团的四氟乙烯-全氟乙烯

基醚共聚物制成,例如在 Ullmanns Enzyklopädie, 1999, Wiley-VCH 中介绍);一种陶瓷电解质(用于 Li、Na、K 的钙钛矿结构;用于 Li 的 LISICON 或 NASICON 陶瓷的锂类似物;用于 Na 的 NASICON;用于 K 的 KASICON);一种化合物,其中夹有(interkaliert)阳极室水溶液的至少一种碱金属盐的碱金属离子;或者由上述两种或多种物质组成的混合物。

在另一个优选实施方案中,本发明提供一种如上所述的电解池,其中涉及固体电解质与阴极室接触的表面的至少一层离子传导层是一种碱金属盐,其中该碱金属与阳极室水溶液的碱金属盐所含的碱金属相同;一种化合物,其中夹有阳极室水溶液的至少一种碱金属盐的碱金属离子;或者由上述两种或多种物质组成的混合物。

在一个更优选实施方案中,本发明提供一种如上所述的电解池,其中:

(a) 阳极室水溶液的至少一种碱金属盐是锂盐或者由两种或多种锂盐形成的混合物,以及

(aa) 涉及固体电解质与阴极室相接触的表面的碱金属盐选自 LiOH、LiNH₂、LiCl、LiBr、LiI、LiOR 和由其中的两种或多种形成的混合物;

(bb) 夹有锂离子的化合物例如是石墨、C₆Li、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂ 或这些化合物的混合物;或者

(b) 阳极室水溶液的至少一种碱金属盐是钠盐或者由两种或多种钠盐组成的混合物,以及

(aa) 涉及固体电解质与阴极室相接触的表面的碱金属盐选自 NaOH、NaNH₂、NaCl、NaBr、NaI、NaOR 和由其中的两种或多种形成的混合物;

(bb) 夹有钠离子的化合物是石墨、C₈Na 或这些化合物的混合物;或者

(c) 阳极室水溶液的至少一种碱金属盐是钾盐或者由两种或多种钾盐组成的混合物,以及

(aa) 涉及固体电解质与阴极室相接触的表面的碱金属盐选自 KOH、

KNH_2 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 KOR 和由其中的两种或多种形成的混合物；

(bb) 夹有钾离子的化合物是石墨、 C_8K 或这些化合物的混合物，其中 R 是具有 1-5 个碳原子的直链或支链烷基。

对本发明方法而言，任何可从现有技术中获得的合适方法皆可用于将碱金属盐 MOH 、 MNH_2 、 MCl 、 MBr 、 MI 或 MOR （其中 M 是 Li、Na 或 K）用于固体电解质。在优选实施方案中，这些盐可以熔体形式、水溶液形式或醇溶液形式应用于固体电解质中。

因此，本发明也提供一种如上所述的方法，其中调节固体电解质与阴极室相接触的那部分表面，用于调节的至少一种碱金属盐是 LiOH 、 LiNH_2 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiOR 或由其中两种或多种组成的混合物；或者是 NaOH 、 NaNH_2 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 NaOR 或由其中两种或多种组成的混合物；或者是 KOH 、 KNH_2 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 KOR 或由其中两种或多种组成的混合物，这些化合物或混合物以熔体形式和/或水溶液形式和/或醇溶液形式使用。

对本发明方法而言，当然也可以两个或多个步骤来逐一进行调节，其中至少一种化合物或由其中两种或多种组成的混合物可以在各个调节步骤中相同或不同。

对本发明而言，可以使固体电解质与阳极室相接触的表面或者固体电解质与阴极室相接触的表面具有至少一层如上所述的离子传导层。然而，在一个优选实施方案中，上述两表面具有至少一层上述的离子传导层。根据本发明，该“两”表面并不是以数目字 2 表示的“两个”表面，而是指两种类型的表面，它们之间的区别在于所接触的电解池的室。因此，术语“两”表面包括本发明电解池的设计，在该电解池中，例如该固体电解质表面的两部分例如与阳极室接触，而固体电解质表面的一部分则与阴极室接触。

组成阴极的材料根据本发明方法所要制备的碱金属的不同而异。

在一个优选实施方案中，阴极由本发明方法所要制备的碱金属构成。

对本发明方法而言，反应温度应选择得尽可能高，在阳极室中的温度极限决定于在所选择的压力下所用碱金属盐的水溶液的沸点。同样地，

在阴极室中的温度也应选择得尽可能高。所选择的反应压力和反应温度应使得在优选实施方案中用作阴极的碱金属保持液态。

在组装该电解池时，碱金属优选以固体储存器 (Reservoirs) 形式导入阳极室中。在电解开始时，该碱金属才熔融。然而，也可以在电解开始时将碱金属以液体形式导入阴极室中。

因此，本发明还提供一种如上所述的电解池，其中：

a) 阳极室水溶液的至少一种碱金属盐是锂盐或者由两种或多种锂盐组成的混合物，并且阴极由锂构成；或者

b) 阳极室水溶液的至少一种碱金属盐是钠盐或者由两种或多种钠盐组成的混合物，并且阴极由钠构成；或者

c) 阳极室水溶液的至少一种碱金属盐是钾盐或者由两种或多种钾盐组成的混合物，并且阴极由钾构成。

在一个更优选的实施方案中，阴极室包含至少一个阴极，由一种液体电解质将该阴极与固体电解质分隔开。

基本上任何合适的材料都可作为本发明电解池所用的阴极材料使用。其例子包括钢、纯镍，例如具有 DIN 材料编号 2.4066 的镍，和电极石墨。在本发明电解池的一个优选实施方案中，阴极由钢制成。

因此，本发明提供一种如上所述的电解池，其中阴极是一种钢质阴极并由一种液体电解质将该阴极与固体电解质分隔开。

合适的钢包括不锈钢、奥氏体钢 (austenitischer Stahl) 和非合金钢 (unlegierter Stahl)。优选的奥氏体钢包括那些具有 DIN 材料编号 1.4541 和 1.4571 的钢，而优选的非合金钢包括那些具有 DIN 材料编号 1.0305 和 1.0346 的钢。本发明电解池的一个特别优选的实施方案使用非合金钢。

在一个更优选实施方案中，阴极是一根插入固体电解质管中的棒。插入该棒的方式优选使得在固体电解质与该棒之间出现 1-6mm 的缝隙。

在本发明电解池中的阴极当然可以具有其他所需形状。例如，它可以是管、钢丝栅格或者是多孔金属 (Streckmetall)。

在本发明方法中，碱金属在固体阴极上生成。在优选实施方案中的阴极是一根处于液体电解质中的棒，金属在阴极上形成并且可以作为纯

金属相取出。

合适的是所选择的液体电解质能够耐受碱金属的作用。优选使用一种在电解反应中不消耗的液体电解质。在一个特别优选的实施方案中，一种电解质熔体被用作液体电解质。

在一个优选实施方案中，本发明提供一种如上所述的电解池，其中所说的液体电解质是一种电解质熔体。

根据使用本发明电解池制备的碱金属，合适的是使用各种电解质熔体作为液体电解质。本发明电解池在制备锂时优选使用 LiOH 熔体；在制备钠时优选使用 NaOH 熔体、NaNH₂ 熔体或它们的混合物；以及在制备钾时优选使用 KOH 熔体、KNH₂ 熔体或它们的混合物。

因此，本发明提供一种如上所述的电解池，其中：

(a) 阳极室水溶液的至少一种碱金属盐是锂盐或者由两种或多种锂盐组成的混合物，并且电解质熔体是 LiOH 熔体；或者

(b) 阳极室水溶液的至少一种碱金属盐是钠盐或者由两种或多种钠盐组成的混合物，并且电解质熔体选自 NaOH 熔体、NaNH₂ 熔体及它们的混合物；或者

(c) 阳极室水溶液的至少一种碱金属盐是钾盐或者由两种或多种钾盐组成的混合物，并且电解质熔体选自 KOH 熔体、KNH₂ 熔体及它们的混合物。

在一个特别优选的实施方案中，这些熔体或它们的混合物以无水形式使用。在一个更为特别优选的实施方案中，所用的电解质熔体包括混合物，特别优选无水混合物，其中尤其优选低共熔混合物。

当然也可以将液体电解质与一种或多种合适的添加剂混合。所说添加剂的例子包括那些可以降低熔点的添加剂。原则上任何能够降低熔点的添加剂都适合使用，条件是它不影响本发明电解池的使用或不影响本发明方法。优选那些能够降低熔点的添加剂，对于锂的制备，该添加剂可选自 LiI、LiBr、Li₂CO₃ 和由其中两种或多种组成的混合物；对于钠的制备，该添加剂可选自 NaI、NaBr、Na₂CO₃ 和由其中两种或多种组成的混合物；对于钾的制备，该添加剂可选自 KI、KBr、K₂CO₃ 和由其中

两种或多种组成的混合物。

本发明还提供一种如上所述的电化学方法，其中所说至少一种碱金属盐的水溶液从碱金属的废液获得。

例如，使用锂的有机反应产生显著量的水溶液形式的卤化锂。也可将各种锂盐的水溶液，例如卤化锂、硫酸锂、磺酸锂，或者有机酸的锂盐从锂离子电池中回收，例如溶解出来。另一种可用于回收这类锂盐溶液的方法是酸浸电池中所用的电解质和电极，例如使用盐酸或硫酸。在一个优选实施方案中，例如可以使用盐酸将锂废物转变成氯化锂水溶液。