

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juni 2018 (28.06.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/114760 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01D 15/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/083246

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 2017 (18.12.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 225 882.6
21. Dezember 2016 (21.12.2016) DE

(71) Anmelder: ALBEMARLE GERMANY GMBH
[DE/DE]; Industriepark Hoechst, Gebäude G 879, 65926
Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: DIETZ, Rainer; Oberer Steinberg 84, 63225
Langen (DE). WILLEMS, Johannes; Schwammendingen-
str. 24, 8050 Zürich (CH). HAUK, Dieter; Wassergasse 14,
61169 Friedberg (DE). WIETELMANN, Ulrich; Rodhei-
mer Straße 19, 61381 Friedrichsdorf (DE).

(74) Anwalt: ROTTMAYER, Hans; Industriepark Hoechst,
Gebäude G 879, 65926 Frankfurt am Main (DE).

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

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LITHIUM OXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LITHIUMOXID

(57) Abstract: The invention relates to a new method for producing lithium oxide and the use thereof, wherein lithium carbonate is converted with elementary carbon or a carbon source forming elementary carbon under the reaction conditions in a temperature range from 720 to 1200°C and wherein the conversion takes place largely with the exclusion of oxygen (i.e. in a vacuum or in a gas atmosphere inert with respect to carbon, for example containing N₂, Ar or other noble gases) and the conversion is further carried out in containers, the product-contacting surfaces of which are corrosion-resistant with respect to the reactants and products. The lithium oxide obtained according to the method is used either for producing pure lithium hydroxide solutions or for producing glass, glass ceramics or crystal ceramics, for example lithium ion-conducting ceramics.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Lithiumoxid und dessen Verwendung, wobei Lithiumcarbonat mit elementarem Kohlenstoff oder einer unter den Reaktionsbedingungen elementaren Kohlenstoff bildenden Kohlenstoffquelle im Temperaturbereich von 720 bis 1200°C umgesetzt wird und wobei die Umsetzung unter weitgehendem Ausschluß von Sauerstoff (d.h. im Vakuum oder unter gegenüber Kohlenstoff inerte Gasatmosphäre, beispielsweise enthaltend N₂, Ar oder andere Edelgase) stattfindet und die Umsetzung weiterhin in Behältnissen vorgenommen wird, deren produktberührende Oberflächen gegenüber den Reaktanden und Produkten korrosionsstabil sind. Das verfahrensgemäß erhaltene Lithiumoxid wird entweder für die Herstellung reiner Lithiumhydroxidlösungen oder für die Herstellung von Gläsern, Glaskeramiken oder kristallinen Keramiken, beispielsweise lithiumionen-leitfähigen Keramiken, verwendet.



WO 2018/114760 A1

Verfahren zur Herstellung von Lithiumoxid

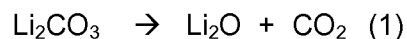
Die Erfindung betrifft ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Lithiumoxid und dessen Verwendung.

Lithiumoxid findet aktuell Einsatz als Rohstoff für die Herstellung von Gläsern, Glaskeramiken, Keramiken sowie positiven Elektroden von Lithiumbatterien. Ferner kann es zur Herstellung von Lithiumhydroxid eingesetzt werden.

Lithiumoxid kann durch Verbrennung von Lithiummetall in sauerstoffhaltiger Atmosphäre hergestellt werden. Dieser Prozeß ist unwirtschaftlich, da er von metallischem Lithium ausgeht, das über eine energieaufwändige Schmelzflußelektrolyse hergestellt wird.

Li_2O kann weiterhin durch thermische Zersetzung von Lithiumperoxid, Li_2O_2 , bei 300-400°C produziert werden. Auch dieser Prozess ist ökonomisch nachteilig, da es sich um einen zweistufigen Prozeß handelt und er als Ausgangsverbindungen Lithiumhydroxid und das gefahrgeneigte Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid benötigt.

Schließlich sind auch Prozesse bekannt, die von der Lithium-Basischemikalie Lithiumcarbonat ausgehen. Durch thermische Zersetzung bei etwa 1000°C, d.h. von geschmolzenem Lithiumcarbonat, in Platintiegeln bei einem Druck von max. 2000 $\mu\text{m Hg}$ entsteht gemäß



das Oxid in klumpiger Form, welches vor weiterer Verwendung gemahlen werden muß (D.S. Appleton, R.B. Poeppele in: Advances in Ceramics, Vol. 25, „Fabrication and properties of lithium ceramics“, ed. I.J. Hastings and G.W. Hollenberg, 1989, 111-116). Bei einem sehr niedrigen Druck von $< 10^{-5}$ Torr kann die thermische Zersetzung auch unterhalb des Li_2CO_3 -Schmelzpunktes von 720°C erfolgen (T. Takahashi, H. Watanabe, Fusion Eng. Design 8 (1989) 399-405). Solche niedrigen Drücke sind jedoch in technischen Apparaten nicht wirtschaftlich zu erreichen.

Weiterhin ist bekannt, dass Lithiumcarbonat im Temperaturbereich 400-725 °C mittels Wasserstoffgas gemäß



zu reduzieren (JP2014047117A). Dieses Verfahren hat sicherheitstechnische Nachteile, bedingt durch den Einsatz von explosionsfähigem Wasserstoffgas bei hohen Temperaturen.

Schließlich kann als Reduktionsmittel für Lithiumcarbonat Ruß verwendet werden (J.-W. Kim, H.-G. Lee, Metallurgical Mat. Trans. B, 32B (2001) 17-24). Die carbothermische Zersetzung benötigt kein Vakuum, sondern erfolgt unter einem Argon-Gasstrom und sie verläuft rasch bei Temperaturen oberhalb etwa 720 °C gemäß folgender Reaktion in Aluminiumoxid-Tiegeln:



Nachteilig dabei ist die starke Korrosionswirkung der Carbonatschmelze auf das verwendete Behältermaterial Aluminiumoxid, wie in eigenen Versuchen herausgefunden wurde (siehe Vergleichsbeispiele). Die Tiegelmasse wird durch Bildung von LiAlO_2 abgetragen. Es erfolgt keine Passivierung der Tiegelwandung. Lithiumoxid wird wiederkehrend durch LiAlO_2 verunreinigt. Die Aluminiumoxid-Tiegel können deshalb für die Herstellung von möglichst reinem Lithiumoxid nicht verwendet werden. Die carbothermische Zersetzung unter Verwendung von Koks, Holzkohle, Aktivkohle, Zucker, synthetischem Graphit u.ä. kann auch bei Temperaturen oberhalb 500 °C, aber unterhalb von 720 °C, d.h. unter Vermeidung des Schmelzens von Lithiumcarbonat erfolgen (JP2012121780A). In diesem Falle sind relativ lange Reaktionszeiten zu gewärtigen. In ähnlicher Weise kann Lithiumcarbonat, eingebettet in ein Polymerharz im Temperaturbereich zwischen 600 und 700 °C zu granulärem Lithiumoxid reduziert werden (JP11209122A). Nachteilig sind die langen Reaktionszeiten von mindestens 6 Stunden und die Tatsache, dass das Oxid in granulierter Form anfällt. Für die weitere Verwendung z.B. zur Herstellung von Elektrodenmaterialien für Lithiumbatterien muß das Produkt dann vorher aufgemahlen werden.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein einfaches und einstufiges Verfahren unter Verwendung des Basisrohstoffes Lithiumcarbonat anzugeben, mit dessen Hilfe ein pulverförmiges Lithiumoxid in hoher Reinheit unter möglichst ökonomischen, einfachen Reaktionsbedingungen hergestellt werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem Lithiumcarbonat mit elementarem Kohlenstoff oder einer unter den Reaktionsbedingungen elementaren Kohlenstoff bildenden Kohlenstoffquelle im Temperaturbereich von 720 bis 1200°C umgesetzt wird, wobei die Umsetzung unter weitgehendem Ausschluß von Sauerstoff stattfindet und wobei die Umsetzung in Behältnissen vorgenommen wird, deren

produktberührende Oberflächen gegenüber den Reaktanden und Produkten korrosionsstabil sind. Die Umsetzung erfolgt entweder unter reduziertem Druck, beispielsweise „technischem Vakuum“ (d.h. im Druckbereich 0,1 bis 50 mbar) oder unter gegenüber Kohlenstoff inerte oder weitgehend inerte Gasatmosphäre bei Drücken von etwa 0,5 bis 2 bar. Als inerte Gasatmosphäre können bevorzugt Stickstoff oder Edelgase (bevorzugt Argon) oder Mischungen der inerten Gase verwendet werden.

Zur Erlangung einer auch unter kommerziellen Gesichtspunkten zufriedenstellenden Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt die Umsetzung über der Schmelztemperatur von Lithiumcarbonat, das heißt oberhalb von etwa 720-730°C. Bevorzugt liegt die Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 800 und 950 °C. Unter diesen Bedingungen werden in der Regel Reaktionszeiten von weniger als 5 h, bevorzugt weniger als 3 h beobachtet. Bei 900°C beträgt die Reaktionszeit nach thermogravimetrischen Analysen etwa 30 Minuten. Der elementare Kohlenstoff wird in pulverförmiger Form eingesetzt. Bevorzugt werden handelsüblicher Ruß oder Aktivkohlen, beispielsweise Furnaceruße (Ruße für Autoreifen) wie Carbon Black N220 und N110, Gasruße wie Timcal C45, Conductive Carbon Black oder Thermalruße wie N990 Thermal Carbon Black verwendet. Diese Kohlenstoffe können bis zu 1 Gew.% Schwefel und bis zu 2 Gew.% Silicium enthalten. Besonders geeignet sind auch handelsübliche, kostengünstige, aus Erdöl hergestellte Ruße für Autoreifen mit folgendem Verunreinigungsprofil: 2300 ppm Na, 1900 ppm S, 200 ppm Ca, 100 ppm Fe, etwa 1 Gew.% Si. Es wurde überraschend festgestellt, dass die genannten Verunreinigungen bei der erfindungsgemäßen Bereitung von wäßrigen Lithiumhydroxidlösungen durch ein einfaches fest/flüssig-Trennverfahren, das heißt beispielsweise Filtration oder Zentrifugation, weitgehend abgetrennt werden können.

Anstelle elementaren Kohlenstoffs kann auch ein organisches, Kohlenstoff enthaltendes, Material als Reduktionsmittel verwendet werden. Organische Materialien verkoken unter den oben aufgeführten nicht-oxidierenden (Sauerstoffausschluß) Hochtemperaturbedingungen vollständig zu elementarem Kohlenstoff und flüchtigen Nebenprodukten. Der elementare Kohlenstoff, egal ob er als solcher eingesetzt oder erst unter Reaktionsbedingungen durch thermische Zersetzung organischer Materialien (Verkokung) gebildet wird, wird im stöchiometrischen molaren Verhältnis des Lithiumkarbonats zum Kohlenstoff von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 eingesetzt.

Es wurde überraschend gefunden, dass das Reaktionsprodukt Lithiumoxid, obwohl aus geschmolzenem Lithiumcarbonat gebildet, als fließfähiges Pulver erhalten wird. Zur weiteren

Verwendung ist es also nicht notwendig, das Reaktionsprodukt durch Brechen oder Vermahlen in eine handhabbare Form zu überführen.

Zur Vermeidung von Verunreinigungen im Produkt sowie unter Kostengesichtspunkten ist es notwendig, dass die Umsetzung in Reaktionsgefäßen vorgenommen wird, deren produktberührte Oberflächen gegenüber den Reaktanden wie auch den Reaktionsprodukten möglichst inert und langzeitkorrosionsbeständig sind. Als solche beständigen Konstruktionswerkstoffe können beispielsweise Glaskohlenstoff, Lithiumaluminat oder mit Kohlenstoff beschichtete Keramiken, beispielsweise C@Quarz, verwendet werden. Ferner weist Tantal eine mäßige Stabilität auf. Es wurde wiederum überraschend beobachtet, dass Glaskohlenstoffiegel gegenüber Lithiumcarbonatschmelze und dem gebildetem Lithiumoxid korrosionsstabil sind. Dies war nicht zu erwarten, da bekannt ist, dass Kohlenstoff bei hohen Temperaturen Lithiumcarbonat unter Lithiumoxidbildung reduziert und dadurch gemäß Gl. 3 verbraucht wird. In eigenen Versuchen wurde gefunden, dass metallische Werkstoffe im allgemeinen nicht verwendungsfähig sind. Beispielsweise zerbröseln Titantiegel bereits nach einmaligem Gebrauch. Dagegen weist Tantal eine begrenzte Stabilität auf.

Die Umsetzung kann im einfachsten Fall unter statischen Bedingungen, d.h. ungerührt und nicht bewegt, durchgeführt werden. Bevorzugt wird sie in einem Bewegtbett- oder Wanderbett-Reaktor durchgeführt. Dazu wird die Reaktionsmischung in einem Drehrohr oder in einem zirkulierenden Wirbelschichtreaktor auf die notwendige Temperatur gebracht und entsprechend zum Produkt Lithiumoxid umgesetzt. Unter homogenisierenden Bedingungen es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu erhöhen.

Es ist auch möglich, die Mischung aus Kohlenstoff und Lithiumcarbonat in einem außengekühlten Reaktionsraum durch induktive Heizung zu verflüssigen und somit die beiden Reaktanden zur Reaktion zu bringen. Durch die Außenkühlung bildet sich eine Schicht aus gefrorener Schmelze, so dass die geschmolzene Reaktionsmischung, die kontinuierlich durch das Reaktionsgefäß gepumpt oder gedrückt wird, nicht mit dem Behältermaterial (beispielsweise Kupfer) in Berührung kommt. Diese Arbeitsweise ist unter dem Begriff „Skull-Technik“ bekannt.

Die erfindungsgemäße, Lithiumoxid enthaltende Reaktionsmischung kann beispielsweise zur Herstellung von reiner Lithiumhydroxidlösung durch Auflösen des Reaktionsproduktes in Wasser verwendet werden. Dabei ist die Wassermenge so zu wählen, dass das Reaktionsprodukt Lithiumhydroxid (LiOH) eine Konzentration von mindestens 8 Gew.%

aufweist. Bevorzugt beträgt die LiOH Konzentration mindestens 9 Gew.%. Der eventuell überschüssige Kohlenstoff ist in Wasser unlöslich, so dass er leicht durch Filtration oder Zentrifugation entfernt werden kann. Es wurde überraschend beobachtet, dass auch weitere Verunreinigungen wie das über die Kohlenstoffquelle eingeschleppte Silicium oder der Schwefel, in wasserunlösliche Produkte überführt werden, so dass diese ebenfalls durch ein einfaches fest/flüssig-Trennverfahren abgeschieden werden können. Auf diese Art und Weise lässt sich eine reine Lithiumhydroxidlösung, aus der reines, festes Lithiumhydroxid oder Lithiumhydroxid-Monohydrat nach bekanntem Verfahren hergestellt werden kann, gewinnen. Die Reinheit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten 10%igen Lösung von LiOH beträgt bevorzugt mindestens 99,8%. Die Konzentrationen der hauptsächlich über die Kohlenstoffquelle eingebrachten Verunreinigungen Silicium und Schwefel liegen bevorzugt bei maximal 0,05 bzw. 0,1 Gew.%, bezogen auf enthaltenes LiOH. Die Verunreinigungen können bei der anschließenden Kristallisation von $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ weiter abgereichert werden. Das erfindungsgemäße Lithiumoxid kann für die Herstellung von Kathodenmaterialien (positiven Elektrodenmassen) für Lithiumbatterien sowie für die Herstellung von Gläsern, Glaskeramiken oder kristallinen Keramiken verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung für lithiumleitfähige Gläser, Glaskeramiken oder Keramiken. Solche Materialien, beispielsweise LLZO (Lithiumlanthanzirkonoxid mit Granatstruktur), weisen eine Lithiumleitfähigkeit von mindestens 10^{-5} S/cm bei Raumtemperatur (RT) auf.

Beispiel 1: Herstellung von Lithiumoxid durch carbothermische Zersetzung von Lithiumcarbonat im Glaskohlenstoffiegel

8,6 g Li_2CO_3 (116 mmol) wurden mit 1,4 g C (Ruß N220, 116 mmol C) in eine Isogewindeflasche gefüllt, auf dem Rollbock vermischt und in einen Tiegel aus Glaskohlenstoff gefüllt, wobei die Schütthöhe: 0,75 cm betrug.

Der Tiegel wurde im Rohr aus Quarzglas kontinuierlich mit 50 l N_2/h überspült und im Rohröfen auf 900°C aufgeheizt. Nach 4 h wurde abgekühlt.

Es wurde als Produkt: 3,4 g (100 % d. Th.) schwach graues Pulver erhalten.

Die Gesamtbasis (acidimetrische Titration) ergab: 66,1 mmol OH^-/g , entspr. 98,8 % Li_2O .

Als Verunreinigungen wurden mittels ICP (Inductively coupled plasma) bestimmt:

0,50 Gew.% Si; 0,35 Gew.% S; 0,03 Gew.% Na; 0,03 Gew.% Ca; 0,005 Gew.% Al

Total Organic Carbon (TOC): 0,1 Gew.% C und

XRD: nur Reflexe für Li_2O .

Partikelgrößenverteilung (Messung mit Mastersizer 3000 von Malvern Instruments):

$D_{10} = 30 \mu\text{m}$

$D_{50} = 69 \mu\text{m}$

$D_{90} = 163 \mu\text{m}$

Es wurde keine meßbare Massenänderung des Tiegels beobachtet, die Gewichtsänderung betrug $< 0,01$ g. Derselbe Tiegel wurde für weitere 10 Versuche verwendet, ohne dass eine Gefügezerstörung oder Gewichtsänderung beobachtet worden ist.

Beispiel 2: Herstellung einer reinen wäßrigen Lithiumhydroxidlösung aus Lithiumoxid

2,1 g des Produktes aus Beispiel 1 wurden in 31,0 g Wasser gelöst und von unlöslichem Rückstand abfiltriert. Das klare, farblose Filtrat wurde analysiert:

Gesamtbasis (acidimetrische Titration): 4,25 mmol/g entspr. 10,2 Gew.% LiOH (97% d. Th.)

Carbonattitration: 0,15 Gew.% Li_2CO_3

Folgende Verunreinigungen wurden per ICP-Analytik der Lösung gefunden:

8 ppm Fe; Na, K < 10 ppm ; 60 ppm S; 14 ppm Si

Die Reinheit des gebildeten Lithiumhydroxids beträgt etwa 99,9 % (bezogen auf enthaltenen LiOH-Feststoff).

Hochgerechnet auf eingesetztes Lithiumoxid wurden die Hauptverunreinigungen damit wie folgt abgereichert:

Si: 96 %

S: 73 %

Vergleichsbeispiel 1: Herstellung von Lithiumoxid durch carbothermische Zersetzung von Lithiumcarbonat im Alox-Tiegel

Wie in Beispiel 1 wurde eine Mischung aus 8,6 g Lithiumcarbonatpulver und 1,6 g Ruß, Typ N220 in einem aus Al_2O_3 bestehenden Tiegel bei 900°C zu Lithiumoxid umgesetzt.

Das Reaktionsprodukt enthielt 0,34 Gew.% Al. Im Vergleich dazu enthielt das im Glaskohlenstofftiegel hergestellte Produkt lediglich 0,005 Gew.% Al. 0,05 Gew.% der Tiegelmasse wurden durch Korrosion abgetragen. In Folgeversuchen wurden ähnliche Abtragsraten beobachtet. Es erfolgt also keine Passivierung der Oberfläche.

Vergleichsbeispiel 2: Herstellung von Lithiumoxid durch carbothermische Zersetzung von Lithiumcarbonat im Ti-ausgekleideten Tiegel

Am Boden des Glaskohlenstofftiegels wurde eine Titanfolie eingelegt und ein homogenisiertes Reaktionsgemisch bestehend aus 8,6 g Lithiumcarbonatpulver und 1,6 g Ruß, Typ N220, aufgegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben zu Lithiumoxid umgesetzt.

Die Folie wurde im Laufe der Reaktion weiß und brüchig. Sie zerfiel bereits bei leichter mechanischer Beanspruchung und ließ sich nicht vollständig vom gebildeten Li_2O abtrennen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Lithiumoxid aus Lithiumkarbonat und elementarem Kohlenstoff oder einer unter den Reaktionsbedingungen elementaren Kohlenstoff bildenden Kohlenstoffquelle im Temperaturbereich von 720 bis 1200°C, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter weitgehendem Ausschluß von Sauerstoff stattfindet und wobei die Umsetzung in Behältnissen vorgenommen wird, deren produktberührende Oberflächen gegenüber den Reaktanden und Produkten korrosionsstabil sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der elementare Kohlenstoff im stöchiometrischen Verhältnis des Lithiumkarbonats zum Kohlenstoff von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 umgesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass der elementare Kohlenstoff in Form von Ruß oder Aktivkohle mit einem Schwefelgehalt bis 1 Gewichtsprozent und einem Siliziumgehalt bis 2 Gewichtsprozent eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Quelle für elementaren Kohlenstoff organische Materialien oder organische Materialmischungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zucker, Methan, Stärke, Cellulose, Paraffinwachs oder Erdöl eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Reaktionsgefäßen vorgenommen wird, deren produktberührte Oberflächen aus Glaskohlenstoff, Lithiumaluminat oder mit Kohlenstoff beschichteter Keramik oder ebenfalls C-beschichtetem Quarz, bestehen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Reaktionsgefäßen vorgenommen wird, deren produktberührten Reaktionsgefäßwandungen aus einer erstarrten Salzschnmelze bestehen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 800 und 950 °C liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung im Druckbereich von 0,01 bis 2 bar vorgenommen wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Bewegtbett- oder Wanderbett-Reaktor durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Drehrohr- oder in einem zirkulierenden Wirbelschichtreaktor vorgenommen wird.
11. Verwendung von Lithiumoxid, erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von reiner Lithiumhydroxidlösung durch Verlösen des Reaktionsproduktes in Wasser, wobei die Wassermenge so gewählt wird, dass das Reaktionsprodukt Lithiumhydroxid LiOH eine Konzentration von mindestens 8 Gew.% aufweist und dass die unlöslichen Bestandteile durch Filtration oder Zentrifugation entfernt werden.
12. Verwendung von Lithiumoxid erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 10 für die Herstellung von Kathodenmaterialien für Lithiumbatterien.
13. Verwendung von Lithiumoxid erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 10 für die Herstellung von Gläsern, Glaskeramiken oder kristallinen Keramiken.
14. Verwendung von Lithiumoxid Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Gläser, Glaskeramiken oder Keramiken eine Lithiumleitfähigkeit von mindestens 10^{-5} S/cm bei Raumtemperatur aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/083246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01D15/02
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01D
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012 121780 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 28 June 2012 (2012-06-28) cited in the application	11-14
A	abstract	1-10
X	JP H11 209122 A (JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST; NUCLEAR FUEL IND LTD) 3 August 1999 (1999-08-03) cited in the application	11-14
A	abstract	1-10
X	JP H11 209123 A (JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST; NUCLEAR FUEL IND LTD) 3 August 1999 (1999-08-03) cited in the application	11-14
A	abstract	1-10
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 March 2018	Date of mailing of the international search report 26/03/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Stratford, Katja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/083246

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JONG-WAN KIM ET AL: "Thermal and carbothermic decomposition of Na₂CO₃ and Li₂CO₃", METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, SPRINGER-VERLAG, NEW YORK, vol. 32, no. 1, February 2001 (2001-02), pages 17-24, XP019697279, ISSN: 1543-1916 cited in the application II. Experimental figure 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/083246

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2012121780	A	28-06-2012	NONE
JP H11209122	A	03-08-1999	JP 3926021 B2 06-06-2007 JP H11209122 A 03-08-1999
JP H11209123	A	03-08-1999	JP 4039646 B2 30-01-2008 JP H11209123 A 03-08-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C01D15/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2012 121780 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 28. Juni 2012 (2012-06-28) in der Anmeldung erwähnt	11-14
A	Zusammenfassung	1-10
X	JP H11 209122 A (JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST; NUCLEAR FUEL IND LTD) 3. August 1999 (1999-08-03) in der Anmeldung erwähnt	11-14
A	Zusammenfassung	1-10
X	JP H11 209123 A (JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST; NUCLEAR FUEL IND LTD) 3. August 1999 (1999-08-03) in der Anmeldung erwähnt	11-14
A	Zusammenfassung	1-10
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. März 2018		26/03/2018
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Stratford, Katja

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>JONG-WAN KIM ET AL: "Thermal and carbothermic decomposition of Na₂CO₃ and Li₂CO₃", METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, SPRINGER-VERLAG, NEW YORK, Bd. 32, Nr. 1, Februar 2001 (2001-02), Seiten 17-24, XP019697279, ISSN: 1543-1916 in der Anmeldung erwähnt II. Experimental Abbildung 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/083246

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2012121780 A	28-06-2012	KEINE	
JP H11209122 A	03-08-1999	JP 3926021 B2 JP H11209122 A	06-06-2007 03-08-1999
JP H11209123 A	03-08-1999	JP 4039646 B2 JP H11209123 A	30-01-2008 03-08-1999