

申請日期: 88.3.3	案號: 88103201
類別: C01D 11/22	公告本
(以上各欄由本局填註)	
440543	

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	高純度鋰鹽之製備
	英文	PREPARATION OF HIGH PURITY LITHIUM SALTS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 哈澤 弗利瑞奇 2. 喬奇 波飛芬格 3. 柏恩德 路納
	姓名 (英文)	1. HOLGER FRIEDRICH 2. JOACHIM PFEFFINGER 3. BERND LEUTNER
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國
	住、居所	1. 德國包本翰-羅克斯翰市羅克斯海莫街66號 2. 德國來恩河勞域沙芬市貝思莫街20號 3. 德國富蘭肯索爾市陶納街17號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商巴地斯顏料化工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國來恩河勞域沙芬市
	代表人 姓名 (中文)	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克
	代表人 姓名 (英文)	1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK



440543

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

1998/03/05 19809420.5

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本發明係關於一種以碳酸鋰製備高純度鋰鹽的方法，其係令含碳酸氫鋰水性混合物送入一種離子交換器模組為之。

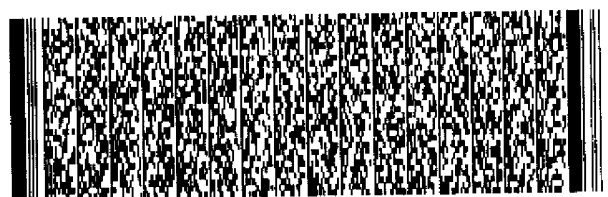
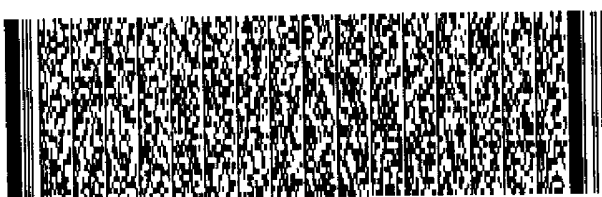
高純度鋰化合物隨著鋰二級電池的發展而日形重要，因為此種電池須利用如 LiPF_6 或 LiPF_4 等導電鹽。這類或類似之導電鹽通常由鋰鹽製得，例如氟化鋰(LiF)或氯化鋰(LiCl)，而其又係由碳酸鋰(Li_2CO_3)而得。為了自上述鋰鹽製得可用於前述目的之導電鹽，其前者必須已具相當高純度。更具體而言，金屬異物離子含量要在低於1 ppm以下方為理想。

因此，在文獻中已揭示多種製得高純度鋰鹽的方法，尤其是以氟化鋰者。

Stockbarger化之製備高純度氟化鋰方法中，是以區域熔化方式製出單晶的 LiF ，此法揭示於1960年Gmelin第8版，VCH-Verlag Weinheim第6冊，305-327頁。但此種以光學目的而獲得之氟化鋰為單晶型式，方法非常繁複價昂，故不適於 LiF 的大量生產。

美國專利第3 839 546號說明一種利用鹼金屬醇鹽與氣態鹵素如 HCl 或 SiCl_4 反應，製備高純度鹼金屬鹵化物方法。此法亦同樣繁複價昂，特別是須以元素形態鹼金屬作為鹼金屬醇鹽之起始原料。

DE-A 195 41 558號專利說明一種純化氯化鋰溶液的方法，其重點在於移除不要的氯化鈉成份。此法以特殊程序蒸發，得到產率為 $\geq 99\%$ 之氯化鋰溶液，確可實質上不含



五、發明說明 (2)

氯化鈉。報告上所載之所得氯化鋰溶液含氯化鈉成份低於0.3重量%。範例中的NaCl含量為0.2%。

藉一種離子交換器處理，以製備高純度鋰鹽之方法同樣為一般所熟知。然而各例中均為處理氯化鋰溶液 (Hydrometallurgy, 27 (1991), 317-325 頁，美國專利字號第4 859 343與第4 929 588號)。

本發明之一目的在於提供一種製備高純度鋰鹽的簡單方法，尤其是採用氟化鋰，碳酸鋰，與氯化鋰，可符合大的工業規模生產。

吾人已發現此目的可藉自碳酸鋰製備高純度鋰之方法達成，該方法包含如以下定義之A到D步驟：

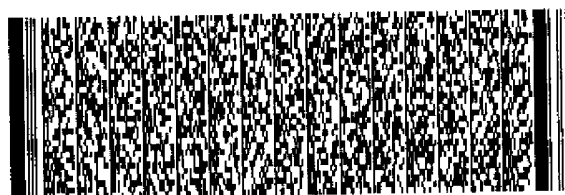
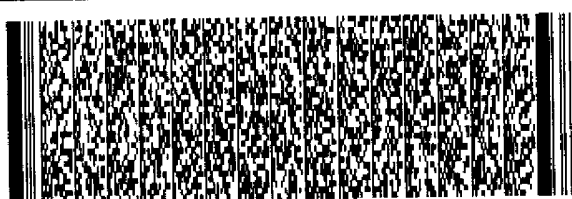
A: 以 CO_2 處理包含碳酸鋰與水的混合物，得到含碳酸氫鋰之水性混合物，

B: 令該含碳酸氫鋰之水性混合物通過一組離子交換模組，

C: 自步驟B所得經離子交換模組處理過之碳酸氫鋰混合物中，沉澱出碳酸鋰，與

D: 整理出該沉澱後碳酸鋰，亦即徹底將其分離出，可選擇性以 H_2O 或一種含 H_2O 溶劑清洗與乾燥，或是轉化該沉澱後碳酸鈉為某些其它高純度鋰鹽。

由以上明顯得知，本發明始自碳酸鋰，而其係懸浮水中，或在一種與例如醇，酮，或醛的水性溶劑混合物中，再以 CO_2 方法轉移成水溶性碳酸氫鋰。碳酸鋰/碳酸氫鋰在各別水性混合物的濃度在由約0.5到約30重量%範圍，其更佳在由約3到約20重量%範圍。



五、發明說明 (3)

生成之水性碳酸氫鋰混合物，再被送往離子交換器模組（步驟B）處理。根據本發明，此步驟B以在由約10到約70℃進行較佳，更佳由約20到約40℃。

步驟A與B以在大氣壓力以上之壓力操作較佳，如此可使得得到較高之 LiHCO_3 濃度。

步驟B所用為一般商用離子交換樹脂。此種離子交換樹脂中，較佳含有具如硫基或羥基等離子活性側鏈之有機聚合物。

原則上，根據本發明可使用任何以聚合物為基之離子交換器，亦即不僅弱酸陽離子交換器可用，強酸者亦可。本發明適用之離子交換器模組，包括上述陽離子交換物以粉粒、珠粒、顆粒等型式填充之裝置（例如管柱）。

此種離子交換器中特別適用之聚合物基物質，為一種苯乙烯與二乙烯基苯之共聚物，尤其是具有胺基烯基磷酸基或是亞胺二醋酸基之苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。

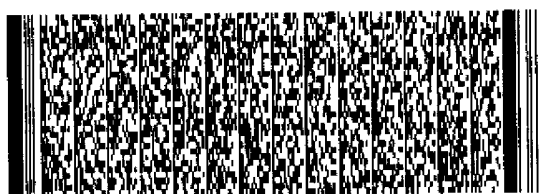
特定範例為：

商標名稱為Lewatit[®]系列之樹脂，例如Lewatit[®] OC 1060 (AMP type), Lewatit[®] TP 208 (IDA type), Lewatit[®] E 304/88, Lewatit[®] TP 207, Lewatit[®] S 100；

商標名稱為Amberlite[®]系列之樹脂，例如Amberlite[®] IR 120, Amberlite[®] IRA 743；

商標名稱為Dowex[®]者，如Dowex HCR；

商標名稱為Duolite[®]者，如Duolite[®] C20, Duolite[®]



五、發明說明 (4)

C467, Duolite[®] FS346 ; 與

商標名稱為Imac[®]者，如Imac[®] TMR，其中又以Lewatit[®]系列者較為適用。

特別適用者為使用再生，故含相當低鈉離子之Lewatit交換樹脂，或其它種非常低鈉離子交換樹脂。

適用於本發明之離子交換樹脂相關詳細細節，載於Ullmann's Encycl. of Industr. Chem., 第5版14冊的393-459頁，其內容全部併入本文。

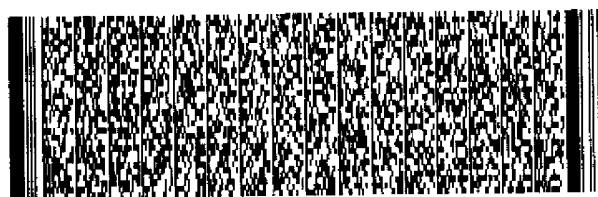
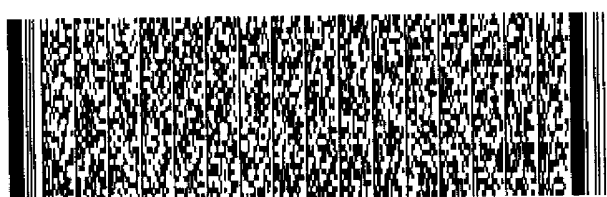
當碳酸鋰或碳酸氫鋰純度甚低，或是欲得到特別高純度鋰化合物時，可以重覆操作步驟B 2到5次，較佳為2到3次。

經過步驟B後，溶液送往步驟C，於此處將碳酸鋰再沉澱出，作法可利用加溫到溶液沸點，與/或減低CO₂的分壓。步驟C溫度通常在由約80到約100 °C範圍。

經此純化之碳酸鋰，最後送往步驟D，在此處或經直接整理出，亦即完全分離出，較佳是以過濾，選擇性以H₂O或含H₂O溶劑清洗，再乾燥與/或再結晶一次，在後者則再操作步驟A到C，或是以適當反應劑處理，例如水性氫氟酸或鹽酸，以轉化其成為所需鹽種類。

由此得到的碳酸鋰通常異物金屬離子含量在10 ppm以下，更佳低於5 ppm，特佳時低於1 ppm，而氟含量低於30 ppm，更佳低於10 ppm，特佳時低於5 ppm。

舉例而言，為得到氟化鋰，沉澱出之碳酸鋰可懸浮於水，再與水性氫氟酸反應，生成LiF。產出之LiF為固體型



五、發明說明 (5)

態，可由過濾與其後乾燥成純固體。 CO_2 以氣體散逸。

同樣方式可以製備 LiCl ， LiBr ， Li_2SO_4 ， LiNO_3 ， Li_3PO_4 ， Li_2CO_3 與其它鋰鹽，例如 LiBF_4 ， LiClO_4 ， LiAsF_6 ， LiCF_3SO_3 ， $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ， LiAlCl_4 ， LiSiF_6 ， LiSbF_6 。後者尤其在導電鹽有極大用途，而其它在這方面者依序為 LiPF_6 ， LiPF_4 與 LiBF_4 。

本發明方法之另一具體實例中，可以重覆操作步驟A的與 CO_2 溶解，以及步驟C的沉澱碳酸鋰，不需重覆步驟B的效果，這是當僅有大量鈉與/或鉀需被移除時。

此外，下列步驟順序亦可為本發明之方法：

1. 步驟A-步驟B-步驟C-步驟A-步驟C-步驟D-；或
2. 步驟A-步驟B-步驟B-步驟C-步驟A-步驟C-步驟D；或
3. 步驟A-步驟B-步驟C-步驟A-步驟B-步驟C-步驟D。

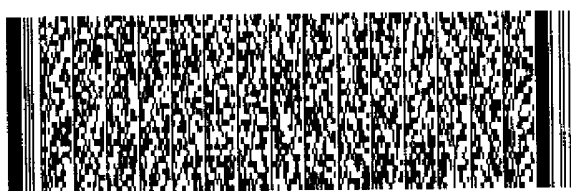
於本發明另一具體實例中，本發明方法係以下列操作：

步驟A：半連續式，亦即含水與 Li_2CO_3 之懸浮液於開始時加入， CO_2 再通入；

步驟B：連續式；

步驟C與D：批式操作。

依據以上，本發明方法具有其特別優點，可以不僅使鹼金屬陽離子，特別是鈉離子，同時其它多價陽離子，例如鹼土金屬與過渡金屬離子，均能有效移除；經由本發明方法，可以將 Li_2CO_3 內鈉濃度減到400倍以上；而多價離子造成之不純物，例如鈣，鎂，鐵，與/或鋁等，均實質上完



五、發明說明 (6)

全被如步驟B之離子交換器處理除去。此外，所得產物實質上不含氯。

以下以範例對本發明之一具體實例作更特別說明。(範例LiF的製備與純化)

首先取100 g Li_2CO_3 (實驗級)(1.353 mol)與2000 g 蒸餾水於21玻璃瓶稱重盛入。

於室溫下(21°C)攪拌，並灌入 CO_2 6小時，直到 Li_2CO_3 全數溶解。

取所得溶液過濾並加壓原送通過Lewatit® TP 207 (100ml)再生之離子交換器床，接著以100 ml水清洗。

通過該Lewatit® TP 207的劑量為400 ml/h。

通過該離子交換器床而得到之溶液以迴流方式加溫沸騰，以使碳酸氫鋰(脫離 CO_2)轉化為碳酸鋰並沉澱。

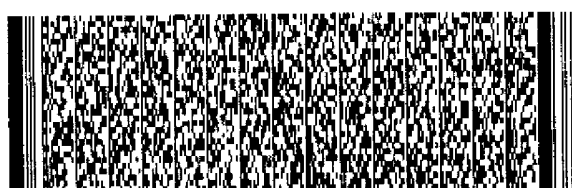
該溶液經冷卻過濾，濾出殘餘物以水清洗，於300°C乾燥，留下69.6 g 乾燥碳酸鋰。

取此量中的58.22 g (0.788 mol)作再一次與水(1106 g)混合，攪拌與吸收 CO_2 氣體溶解，再過濾一次。

所得產率相當於69.6%，這是以所用碳酸鋰量為基礎計算。

濾出物與78.8 g 40重量%氫氟酸(1.576 mol HF)混合，以排出 CO_2 沉澱出氟化鋰。以氫溶液調整pH值到7.5，過濾該批料，濾出殘餘物以水清洗，於300°C乾燥。

由此得到約39 g 氟化鋰。以離子交換器處理後所用碳酸鋰量為基計算，此相當於95.5%產率。



五、發明說明 (7)

因此，以所用 Li_2CO_3 量為基礎計算，LiF最終產率為66.4%。

相關於所得 Li_2CO_3 與LiF純度之結果列如下表。

	Li_2CO_3 用量 [mg/kg]	Li_2CO_3 第一次 沉澱[mg/kg]	LiF [mg/kg]	第一次沉澱前/後每 莫耳 Li 之異物金屬 離子濃度比例
異物金屬離子 濃度				
鋁	7	<1	<1	>7
鈣	60	<1	約 1	>60
鐵	3	<1	<1	>3
鉀	40	<1	<1	>40
鎂	25	<1	<1	>25
鈉	480	約 1	<1	480
氯	55	<5	<5	55



四、中文發明摘要 (發明之名稱：高純度鋰鹽之製備)

一種利用碳酸鋰製備高純度鋰鹽之方法，其包括如下定義之A到D步驟：

A：以 CO_2 處理包含碳酸鋰與水的混合物，得到含碳酸氫鋰之水性混合物，

B：令該含碳酸氫鋰之水性混合物通過一組離子交換器模組，

C：自步驟B所得經離子交換器模組處理過之碳酸氫鋰混合物中，沉澱出碳酸鋰，與

D：處理該沉澱碳酸鋰，或轉化該沉澱碳酸鋰成為某種其它高純度鋰鹽。

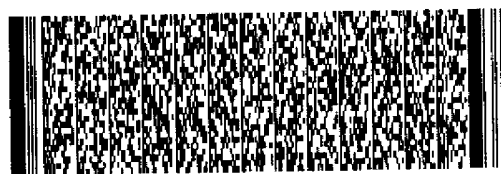
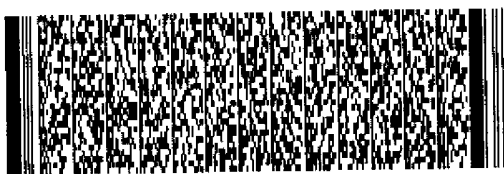
英文發明摘要 (發明之名稱：PREPARATION OF HIGH PURITY LITHIUM SALTS)

A process for preparing a high purity lithium salt from lithium carbonate comprises steps A to D as defined hereinbelow:

A: treating a mixture comprising lithium carbonate and water by means of CO_2 to obtain an aqueous mixture comprising lithium bicarbonate,

B: passing said aqueous mixture comprising lithium bicarbonate through an ion exchanger module,

C: precipitating lithium carbonate from the ion exchange module treated lithium bicarbonate



四、中文發明摘要 (發明之名稱：高純度鋰鹽之製備)

英文發明摘要 (發明之名稱：PREPARATION OF HIGH PURITY LITHIUM SALTS)

mixture obtained in step B, and
D: working up the precipitated lithium carbonate or
converting the precipitated lithium carbonate into
some other high purity lithium salt.



40543

公

案號 89101201

27年2月28日

修正

六、申請專利範圍

89.7.28補充

1. 一種利用碳酸鋰製備高純度鋰鹽之方法，其包括如下定義之A到D步驟：

A：以 CO_2 處理包含碳酸鋰與水之混合物，得到含碳酸氫鋰之水性混合物，

B：令該含碳酸氫鋰之水性混合物通過一組離子交換器模組，

C：自步驟B所得經離子交換器模組處理過之碳酸氫鋰混合物中，沉澱出碳酸鋰，與

D：處理該沉澱碳酸鋰，或轉化該沉澱碳酸鋰成為某種其它高純度鋰鹽。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該高純度鋰鹽為氯化鋰，氟化鋰，溴化鋰，硫酸鋰，硝酸鋰，磷酸鋰或碳酸鋰。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該高純度鋰鹽具有之異物金屬離子含量低於1 ppm。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該步驟B係重覆操作。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其係依下列1到3順序中任一方式進行：

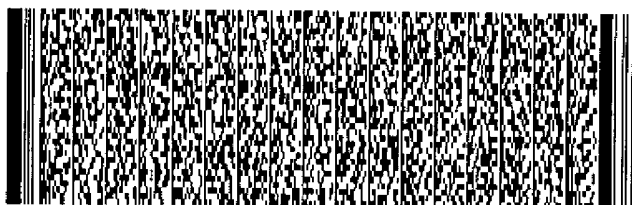
1. 步驟A-步驟B-步驟C-步驟A-步驟C-步驟D-；或

2. 步驟A-步驟B-步驟B-步驟C-步驟A-步驟C-步驟D；

或

3. 步驟A-步驟B-步驟C-步驟A-步驟B-步驟C-步驟D。

6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中離子



六、申請專利範圍

交換器，為一種以具有胺基次烷基磷酸或亞胺二醋酸基之苯乙烯、二乙烯基苯共聚物為基礎之樹脂。



40543

公

案號 89101201

27年2月28日

修正

六、申請專利範圍

89.7.28補充

1. 一種利用碳酸鋰製備高純度鋰鹽之方法，其包括如下定義之A到D步驟：

A：以 CO_2 處理包含碳酸鋰與水之混合物，得到含碳酸氫鋰之水性混合物，

B：令該含碳酸氫鋰之水性混合物通過一組離子交換器模組，

C：自步驟B所得經離子交換器模組處理過之碳酸氫鋰混合物中，沉澱出碳酸鋰，與

D：處理該沉澱碳酸鋰，或轉化該沉澱碳酸鋰成為某種其它高純度鋰鹽。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該高純度鋰鹽為氯化鋰，氟化鋰，溴化鋰，硫酸鋰，硝酸鋰，磷酸鋰或碳酸鋰。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該高純度鋰鹽具有之異物金屬離子含量低於1 ppm。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該步驟B係重覆操作。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其係依下列1到3順序中任一方式進行：

1. 步驟A-步驟B-步驟C-步驟A-步驟C-步驟D-；或

2. 步驟A-步驟B-步驟B-步驟C-步驟A-步驟C-步驟D；

或

3. 步驟A-步驟B-步驟C-步驟A-步驟B-步驟C-步驟D。

6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中離子

