

申請日期： 89-8-11	案號： 89116157
類別： CXC3/0V	

(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	自水性溶液製備鹼金屬之電化學方法
	英文	ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF AN ALKALI METAL FROM AQUEOUS SOLUTION
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 荷曼 波特 2. 蓋瑟 荷柏 3. 克斯汀 西爾-艾特 4. 迪特 史拉佛
	姓名 (英文)	1. HERMANN PUTTER 2. GUNTHER HUBER 3. KERSTIN SCHIERLE-ARNDT 4. DIETER SCHLAFER
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國 4. 德國
	住、居所	1. 德國那斯泰特市哈特街1A街 2. 德國來恩河勞域沙芬市歐卡特街33號 3. 德國曼翰市史拉蘭柏格街27號 4. 德國來恩河勞域沙芬市羅瑟街27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	



I229148

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 喬瑟 古斯
	姓名 (英文)	5. JOSEF GUTH
	國籍	5. 德國
	住、居所	5. 德國佛蘭雪市爾波海莫街24號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	



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

1999/08/24 19940069.5

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)

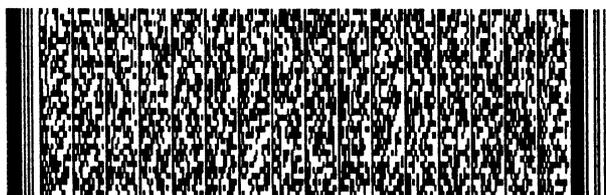
本發明關於一種電化學方法，其乃藉一電化學方法，從水性溶液中獲得鹼金屬，亦關於進行此一電化學方法之一電解電池。本發明更關於從水性溶液中再循環鹼金屬之一電化學方法。

基於本發明之目的，鹼金屬為鋰、鈉及鉀。

鋰為無機化學之一重要的基礎元素並使用於各種應用中，例如鋰電池、有機鋰化合物之製備及加入鋁或鎂中成為合金。在工業上，藉由在400至460°C下氯化鋰及氯化鉀之低共熔混合物之熔融電解作用得到(1998年電子釋放，工業化學阿門茲百科全書第6版)(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998 Electronic Release)。此方法具高能量消耗(Li之28-32 kWh/kg)。此方法亦具有嚴重的缺點，即僅有無水的氯化鋰可以使用。因此，主要以水性溶液取得的氯化鋰必須以高能方法處理，以獲得此無水固體。因為氯化鋰為收濕的，其乾燥及處理特別昂貴。

鋰之有機反應經常產生水性鋰鹽溶液。鋰電池的使用增加亦製造含鋰廢料，且此亦可轉換成鋰水性溶液。因為鋰非常昂貴，甚至是在其鹽類形式下，所以鋰的再循環是有利的。

美國專利第4,156,635號及J. F. 庫帕等人(J. F. Cooper et al.)1995年之電化學方法(Proc. Electrochem. So.)第95-11頁、280-290頁描述使用一鋰汞齊電極從鋰鹽水性溶液製備鋰之電化學方法。為此，一



五、發明說明 (2)

鋰溶液，特別是氫氧化鋰溶液，係使用一汞齊陰極電解。此形成了鋰汞齊，其在一第二電解電池變成其陽極。藉由一氮化硼封閉劑之助，鋰陰極及汞齊陽極在此被分開來。在此第二電解電池之電解質為二鹼金屬碘化物(較佳為LiI及CsI，或LiI及KI)之一兩公分鹽類熔融物，而鋰金屬沉積在陰極，在沒有質量傳遞的限制下，在此之電流密度係從1至4仟安培/平方公尺(kA/m^2)。此方法中從汞齊再生鋰中，所達到之電流量僅從81至87%。一特別嚴重的問題是所獲得的鋰受到汞污染，因為汞擴散經過電解質。

鈉在無機化學中是一重要的基礎元素，並使用於製備例如氨基鈉、醇鈉及氫硼化鈉。在工業上，係以道耳茲方法(Downs process)，藉由電解熔融的氯化鈉而獲得。此方法具有高能量消耗大於等於鈉的10 kWh/kg (B chner et al., Industrielle Anorganische Chemie, 2nd edition, Verlag Chemie, pp. 228 et seq.)。此方法亦具有嚴重的缺點，即電解電池會被停工時熔融鹽類的固化所損壞。以道耳茲方法(Downs process)所獲得的鈉金屬亦具有此方法所引起的鈣污染的缺點，並且雖然接下來的純化降低鈣的殘餘量，但並未完全將之移除。

鉀亦是無機化學中一重要的基礎元素，並使用製備例如醇鉀、氨基鉀及合金鉀。現今工業上主要係藉由氯化鉀與鈉的反應獲得。此方法首先得到NaK，然後以蒸餾法分餾而得。藉由從反應區域經常抽取鉀蒸氣，因此將反應平衡往鉀這一邊移動，可獲得好產量(1998年電子釋放，工業



五、發明說明 (3)

化學阿門茲百科全書第6版)(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition 1998, Electronic Release)。其缺點是此方法係在高溫下(870℃)操作。除此之外，最終的鉀包含約1%的鈉污染，所以仍須要以進一步的精餾純化。最大的缺點是所使用的鈉是昂貴的。其原因是工業上以道耳茲方法((Downs process)所獲得的鈉，係藉電解熔融的氯化鈉而獲得，這裏所須要使用的能量至少為鈉的10 kWh/kg，相應大約鉀的5.3 kWh/kg(對於100%產量)。

英國專利第1,155,927號(GB 1,155,927)描述一使用固體鈉離子傳導器，例如 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之製程，其以汞齊當做陽極及鈉當做陰極，從鈉汞齊中電化學地獲得鈉金屬。然而，英國專利第1,155,927號並不能得到有關鈉轉換、產物純度及電流密度的結果。當請求專利之溫度範圍達到時，在幾天的過程中，所描述的系统進一步變得不穩定。

用以電化學方法製備鹼金屬並具有固體離子傳導器之電解電池對於一段長時間的永久操作經常不合適。原因之一是在經過一段相當長的操作時間之後，此固體離子傳導器變得機械地不穩定。

本發明之一目的係發展一方法，其不具上述的缺點(高能消耗、鈉中的鈣含量、高溫度等)。另一目的係提供一電解電池，其適於進行此一方法。又一目的係可從水性鹼金屬廢液中再循環鹼金屬，特別是從水性鋰廢液中再循環鋰。



五、發明說明 (5)

子為醇類，例如甲醇及乙醇，以及碳酸鹽，例如丙烯或碳酸乙烯。

關於陽極室之形狀及設計同樣不受到限制，只要確定陽極空間之壁可抵抗陽極溶液及與陽極室接觸之固體電解質之表面部份足以進行此方法，製備得到鹼金屬。

此一新穎的方法通常係以陽極室中流動的鹼金屬鹽類水性溶液來進行，且此陽極係浸入此水性溶液。此溶液之動作可以任何所希望的裝置產生，較佳以攪拌設備攪拌或以泵循環。

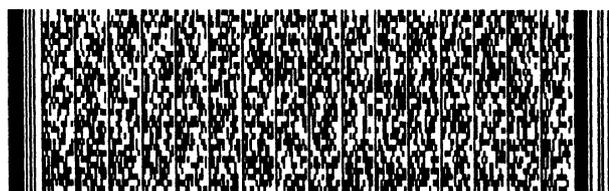
浸入水性溶液之陽極可以是任何市售的陽極材質。適合的陽極材質之例子為珍貴的金屬，如鉑，或鈦基金屬氧化物、或者是 RuO_xTiO_x 型態之混合氧化物，或其它的石墨、碳電極或二氧化鉛。

在此一新穎的電解電池中，一種氬氣緊包圍的鹼金屬離子傳導固體電解質將此陽極空間及陰極空間互相分開。

此離子傳導器較佳滿足下列的條件：

1. 在反應溫度下，此離子傳導器具有良好的鹼金屬離子傳導性($\sigma \geq 0.005 \text{ S/cm}$)。
2. 此離子傳導器具有可省略的低電子導電性。

基於製備鈉此一目的，可以使用之材質為陶瓷，如NASICON (Na^+ 超離子傳導器)，其組合物係詳述於歐洲專利第A 0 559 400)及A. D. 勞勃桑(Robertson)、A. R. 韋斯特(West)、A. G. 雷秋(Ritchie)之1997年的固態離子(Solid State Ionics)第104冊第1-11頁，以及其所引用



五、發明說明 (6)

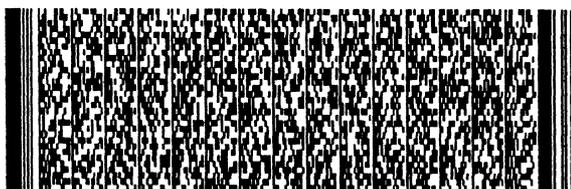
之參考資料，特別是在第3頁左側內之中。鈉離子傳導玻璃，及沸石與長石(feldspars)，亦是合適的。較佳者係使用鈉- β'' -氧化鋁、鈉- β -氧化鋁或鈉- β/β'' -氧化鋁。

當製備鉀時，亦可使用各種材質。可使用陶瓷，如同使用玻璃一樣。可使用之材質的例子如下：KBiO₃ (T. N. 納蓋(Nguyen)等人之1993年的化學材料第5冊第1273-1276頁)、氧化鎳-二氧化鈦-氧化鉀系統(S. 尤西卡多(Yoshikado)等人之1992年的固態離子第53-56冊第754-762頁)、氧化鋁-二氧化鈦-氧化鉀系統及KASICON (K⁺超離子傳導器)，其組成物係詳述於M. 列尤昂(Lejeune)等人之1982年的非晶體固體期刊第51冊第273-276頁。較佳使用鉀- β'' -氧化鋁、鉀- β -氧化鋁或鉀- β/β'' -氧化鋁，可分別從鈉- β'' -氧化鋁、鈉- β -氧化鋁及鈉- β/β'' -氧化鋁，藉由陽離子交換，開始製備。

當製備鋰時，亦可使用各種材質。特別可使用陶瓷材質或玻璃。

以下的固體電解質特別適合以此新穎的方法製備鋰：

1. Li- β'' -Al₂O₃ 或 Li- β -Al₂O₃，其可分別從Na- β'' -Al₂O₃ 及 Na- β -Al₂O₃，藉以鋰離子交換鈉離子製備而得(O. Schäfer、T. Widmer、U. Guth之1997年之離子第3冊第277-281頁)。
2. NASICON陶瓷類之鋰類似物，其係由[M₂(PO₄)₃]⁻網狀結構組成，其中M=Zr、Ti、Ge、Hf。此些鋰類似物



五、發明說明 (7)

具有組成物通式 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{2-x}\text{A}_x(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $\text{M}=\text{Zr}$ 、 Ti 、 Ge 、 Hf ； $\text{A}=\text{Nb}$ 、 Ta ； In 、 Sc 、 Ga 、 Cr 、 Al (A. D. 勞勃桑(Robertson)、A. R. 韋斯特(West)、A. G. 雷秋(Ritchie)之1997年之固態離子第104冊第1-11頁及其所引用之參考資料)。

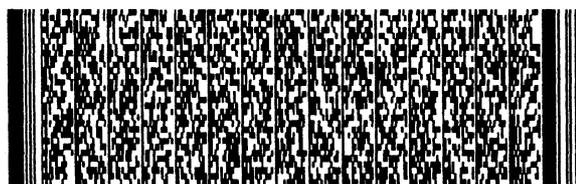
3. LISICONs 其具有 γ π - Li_3PO_4 構造及組成物

$\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ ，其中 $-0.36 < x < +0.87$ 或 $\text{Li}_{3+x}\text{Y}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_4$ ，其中 $\text{X}=\text{Si}$ 、 Ge 、 Ti 及 $\text{Y}=\text{P}$ 、 V 、 Cr (A. D. 勞勃桑(Robertson)、A. R. 韋斯特(West)、A. G. 雷秋(Ritchie)之1997年之固態離子第104冊第1-11頁及見所引用之參考資料)。

4. 鋰離子傳導器，其具有鈣鈦礦構造及組成物通式分別為 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{La}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ 及 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{Ln}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ (A. D. 勞勃桑、A. R. 韋斯特、A. G. 雷秋之1997年之固態離子第104冊第1-11頁及其所引用之參考資料EP-A 0 835 951)。

5. 硫化物玻璃(R. 馬歇爾(Mercier)、J. P. 蒙加尼(Malugani)、B. 費茲(Fahys)、G. 勞勃(Robert)之1981年的固態離子第5冊第663-666頁；US-A 4 465 746；S. 撒哈米(Sahami)、S. 西耳(Shea)、J. 甘乃迪(Kennedy)之1985年之電化學學會期刊(J. Electrochem. Soc.)第132冊第985-986頁)。

然而，較佳者為鋰- β "-氧化鋁、鋰- β -氧化鋁及鋰-



五、發明說明 (8)

β / β'' -氧化鋁，在每一個例子中，其可分別從鈉- β'' -氧化鋁、鈉- β -氧化鋁及鈉- β / β'' -氧化鋁，藉由陽離子交換，製備而得。NASICON陶瓷類之鋰類似物亦為較佳者。

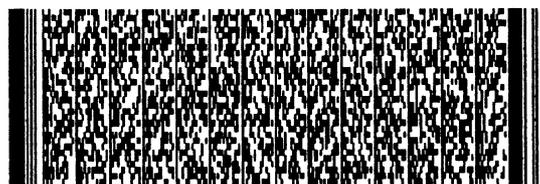
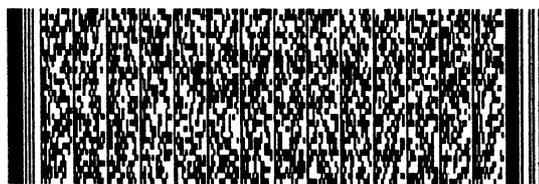
本發明亦可提供上文所述之電解電池，其中

- (a) 至少一種鹼金屬鹽類為一種鋰鹽或兩種或更多種鋰鹽製備的一種混合物，並且固體電解質係選自下列各物：鋰- β -氧化鋁、鋰- β'' -氧化鋁、鋰- β / β'' -氧化鋁及NASICON陶瓷類之鋰類似物或
- (b) 至少一種鹼金屬鹽類為一種鈉鹽或由兩種或更多種鈉鹽所製備之一種混合物，並且固體電解質係選自下列各物：鈉- β -氧化鋁、鈉- β'' -氧化鋁、鈉- β / β'' -氧化鋁及NASICON陶瓷類或
- (c) 至少一種鹼金屬鹽類為一種鉀鹽或兩種或更多種鉀鹽製備而得之一種混合物，並且固體電解質係選自下列各物：鉀- β -氧化鋁、鉀- β'' -氧化鋁、鉀- β / β'' -氧化鋁及NASICON陶瓷類之鉀類似物。

此固體電解質適合具有薄壁形式，然而一端是封閉的抗壓管件(EP-B 0 424 673)，其開口藉氬氣緊包圍及同樣地電絕緣玻璃的焊接，而施予一電絕緣環於其上

(GB 2 207 545, EP-B 0 482 785)。此鹼金屬離子傳導固體電解質之壁厚度通常從0.3至5毫米(mm)，較佳從1至3毫米(mm)，並且特別較佳從1至2毫米(mm)。

在較佳具體實施例中，此一端封閉之管件之截面形狀為圓形。然而，其它可能的截面形狀為例如由兩個或更多圓



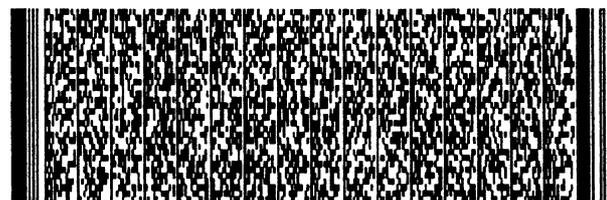
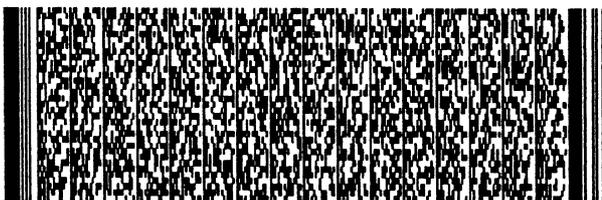
五、發明說明 (9)

形面積組合而成之放大表面者。

如上文所述，通常使用的固體電解質為在氬氣測漏試驗中具有漏氣速率在 10^{-9} (毫巴·升/秒)(mbar·l/s)以下者，即氬氣包圍至偵測極限。此嚴格的防漏設備是必要的，因為氧氣及/或大氣中的濕氣必須保持遠離此鹼金屬。再者，此鹼金屬與水性溶液必須互相隔開，因為水或濕氣與鹼金屬之間的反應為強放熱反應，其無法確定電解電池的可靠操作或此新穎方法的可靠執行。

基於本發明之目的，如上文所述，有關於電解質與陽極室及/或陰極室直接接觸之表面的至少一離子傳導層之組成物，可以是在此新穎方法中傳導欲製備之鹼金屬離子之任何化合物，並且是可承受反應條件者。基於本發明之目的，"反應條件"一詞包括物理條件，例如電解電壓、溫度或壓力，及化學條件，如反應之pH或陽極液或陰極液之組成物。

在一較佳具體實施例中，本發明提供一種如上文所述之電解電池，其中有關於此固體電解質與陽極室直接接觸之表面的至少一離子傳導層為一種高分子電解質(對於鋰：例如，L. 卡文(Kavan)等人1997年之化學總論(Chem. Rev.)第97冊第3061-3082頁及其所引用之參考資料；對於鈉：例如NAFION[®](杜邦公司之離子交換薄膜之商標品，係由四氟乙烯-全氟乙基乙醚共聚物與羧酸基團所製備而得，描述於1999年之Ullmanns Enzyklopädie, Wiley-VCH)，一種陶瓷電解質(Li, Na, K之鈣鈦礦構造；鋰之



五、發明說明 (10)

NASICON 陶瓷類之 LISICON 或 鋰類似物)，添入陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類之鹼金屬離子之化合物或添入由兩種或更多種鹼金屬鹽類製備而得之混合物之化合物。

在另一較佳具體實施例中，本發明提供一種如上文所述之電解電池，其中有關於此固體電解質與陰極室接觸之表面之至少一種離子傳導層為鹼金屬鹽類，其中此鹼金屬係與陽極室之水性溶液之鹼金屬鹽類之鹼金屬完全相同。添入陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類之鹼金屬離子之化合物，或添入由兩種或更多種鹼金屬離子製備而成之一種混合物之化合物。

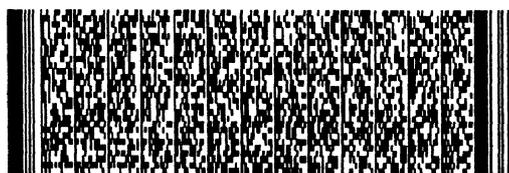
在一更佳之具體實施例中，本發明提供如上文所述之電解電池，其中

(a) 陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類為一種鋰鹽或兩種或更多種此些鹽類之一種混合物，及

(aa) 有關於固體電解質與陰極室接觸之鹼金屬鹽類係選自下列各物：LiOH、LiNH₂、LiCl、LiBr、LiI、LiOR 及由兩種或更多種此些鹽類組成之一種混合物，

(bb) 添入鋰離子之化合物，例如，石墨、C₆Li、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂ 或此些化合物之一種混合物，或

(b) 陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類為一種鈉鹽或兩種或更多種此些鹽類所組成之一種混合物，



五、發明說明 (11)

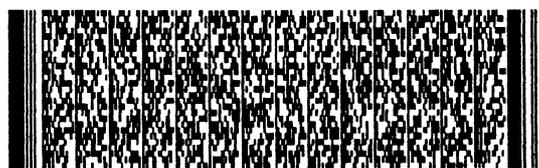
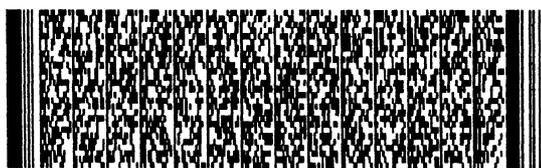
及

- (aa) 有關於固體電解質與陰極室接觸之表面鹼金屬鹽類係選自下列各物： NaOH 、 NaNH_2 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 NaOR 及由兩種或更多種此些鹽類組成之一種混合物，
- (bb) 添入鈉離子之化合物，例如，石墨、 C_8Na 或此些化合物之一種混合物，或
- (c) 陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類為一種鉀鹽或由兩種或更多種此些鹽類所組成之一種混合物，及
- (aa) 有關於固體電解質與陰極室接觸之表面之鹼金屬鹽類係選自下列各物： KOH 、 KNH_2 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 KOR 及由兩種或更多種此些鹽類所組成之一種混合物，
- (bb) 添入鉀離子之化合物為石墨、 C_8K 或此些化合物之一種混合物，

其中R為具有1至5個碳原子之直鏈狀或支鏈狀烷基。

基於此一新穎方法之目的，習知任何適合的方法可用以將鹼金屬鹽 MOH 、 MNH_2 、 MCl 、 MBr 、 MI 或 MOR 施予至固體電解質，其中M為Li、Na或K。在較佳具體實施例中，此些鹽類係以熔融物、水性溶液或乙醇溶液之形式施予至固體電解質。

本發明亦提供一種上文所述之製程，其中與陰極室接觸之固體電解質表面之部份係經調節作用，並且用於此調節



五、發明說明 (14)

之較佳具體實施例中，陰極係由鋼製成。

本發明亦提供上文所述之電解電池，其中陰極為鋼陰極，並藉由一液體電解質與此固體電解質隔開。

適合的鋼材包括不銹鋼、奧氏體鋼及非合金鋼。較佳的奧氏體鋼包括具有DIN材料編號1.4541及1.4571之鋼材，且較佳的非合金鋼包括具有DIN材料編號1.0305及1.0346之鋼材。此新穎電解電池之一特別較佳之具體實施例使用非合金鋼。

在一更佳之具體實施例中，陰極為一已構建在固體電解管中之桿體。此桿體之構建方式係較佳使得固體電解質與桿體之間具有1至6毫米之間隙。

在此新穎電池中之陰極當然可以是任何形狀。例如，其可以是一管體、一線柵極或一延伸之金屬板。

在此新穎方法中，鹼金屬係在固體陰極上製造出來。在較佳具體實施例中在液體電解質中，金屬爬上桿狀的陰極，並可被取出當做一純金屬相。

所選擇的液體電解質可對抗鹼金屬係適當的。較佳使用電解反應期間不會消耗的一液體電解質。在一特別較佳的具體實施例中，一電解質金屬可使用做為液體電解質。

在一較佳具體實施例中，本發明因此提供一種上述的電解電池，其中此液體電解質為一電解質金屬。

據此，鹼金屬係使用此新穎電解電池製備出來，各種電解質熔融物被使用做為液體電解質係適當的。當製備鋰時，此新穎的電解電池較佳使用一LiOH熔融物，當製備鈉時



五、發明說明 (15)

，較佳使用NaOH熔融物、NaNH₂熔融物或此些熔融物之混合物。

本發明因此提供一種如上述之電解電池，其中

- (a) 陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類係為一種鋰鹽或是兩種或更多種此些鹽類所組成之一混合物，及此電解質熔融物為一LiOH熔融物，或
- (b) 陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類係為一種鈉鹽或是兩種或更多種此些鹽類所組成之一混合物，及此電解質熔融物係選自下列各物：NaOH熔融物、NaNH₂熔融物及此些熔融物之混合物，或
- (c) 陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類為一種鉀鹽或兩種或更多種此些鹽類之一混合物，及此電解質熔融物係選自下列各物：KOH熔融物、KNH₂熔融物及此些熔融物之混合物。

在一特別較佳之具體實施例中，此些熔融物或其混合物係以無水形式來使用。在一特別較佳具體實施例中，所使用之電解質熔融物包含混合物及特別較佳是無水混合物，且在此些例子中，較佳者為低共熔混合物。

液體電解質當然可與一或更多適合的添加物混合物。其例子包括較低熔點的添加物。原則上任何具有較低熔點之添加物是適合的，假如它不破壞本發明之電解電池之用途或此新穎方法。較佳加入具較低熔點之添加物並且為製備鋰，係選自下列各物：LiI、LiBr、Li₂CO₃及由兩種或更多種此些化合物所組成之混合物，並為製備鈉，係選自下列



五、發明說明 (16)

各物： NaI 、 NaBr 、 Na_2CO_3 及由兩種或更多種此些化合物所組成之混合物，以及為製備鉀，係選自下列各物： KI 、 KBr 、 K_2CO_3 及由兩種或更多種此些化合物所組成之混合物。

本發明亦提供一種如上述之化學反應，其中至少一種鹼性鹽類之水性溶液係從鹼金屬鹽類廢液中所獲致。

例如，具有鋰之有機反應製造相當量水性溶液之鹵化鋰。各種鋰鹽之水性溶液亦是可能的，如鹵化鋰、硫酸鋰、磺酸鋰或有機酸之鋰鹽，係欲被利用，例如從鋰離子電池中溶解出來。此類型之鋰鹽溶液之另一種可能的利用方式係酸溶解用於電池中之電解質及電極，例如藉由鹽酸或硫酸。在一較佳具體實施例中，鋰廢液係藉由例如鹽類轉化成水性的氯化鋰溶液。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：自水性溶液製備鹼金屬之電化學方法)

本發明關於一種電解電池，其包括包含至少一種鹼金屬鹽類之一陽極室、一陰極室及將此陽極室與陰極室隔開之一個固體電解質，其中此固體電解質表面與陽極室接觸之部份及/或此固體電解質表面與陰極室接觸之部份更具有至少一離子導電層。

英文發明摘要 (發明之名稱：ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF AN ALKALI METAL FROM AQUEOUS SOLUTION)

The invention relates to an electrolysis cell comprising an anode compartment which comprises an aqueous solution of at least one alkali metal salt, a cathode compartment and a solid electrolyte which separates the anode compartment and the cathode compartment from one another, wherein that part of the surface of the solid electrolyte which is in contact with the anode compartment and/or that part of the surface of the solid electrolyte which is in contact with the



四、中文發明摘要 (發明之名稱：自水性溶液製備鹼金屬之電化學方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF AN ALKALI METAL FROM AQUEOUS SOLUTION)

cathode compartment has/have at least one further ion-conducting layer.



五、發明說明 (4)

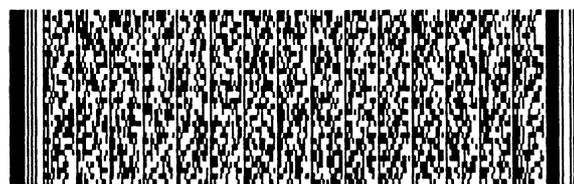
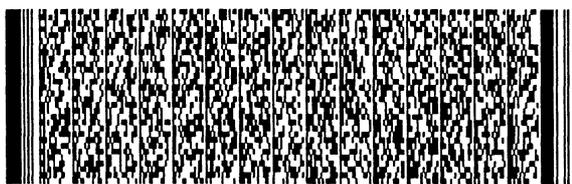
經發現藉由包括在具有固體離子傳導器的新穎的電解電池中進行一電解作用可達成此一目的。在此之離子傳導器將電解電池分隔成兩部份。一部份為液體鹼金屬係供做陰極。另一部份與陽極接觸，係為相同鹼金屬鹽類之水性溶液。任何所希望的市面上可獲得的陽極材料可使用做為陽極。

此種型態之鹼金屬離子傳導器不能抵抗水及/或鹼金屬，並且因此僅經過一短暫時間之後，此實驗導致鹼金屬離子傳導器的損壞。此損壞可包括不是離子傳導器的機械損壞就是其導電性的損失。本發明之進一步目的係在經過長時期之工作生命後可保持離子傳導器的穩定。藉由施予一離子傳導保護層至離子傳導器之適當的一面可顯著地增加離子傳導器的工作生命。

因此本發明亦提供包括包含至少一種鹼金屬鹽類之水性溶液之一陽極室、一陰極室及將陽極室及陰極室互相隔開的一固體電解質，此固體電解質之表面與陽極室接觸之部份及/或此固體電解質之表面與陰極室接觸之部份進一步具有至少一離子傳導層。

本發明亦提供使用此電解電池，從包含至少一種鹼金屬鹽類之水性溶液中製備一種鹼金屬之方法。

通常關於陽極室中鹼金屬鹽類之水性溶液沒有限制，並且任何適合的鹼金屬鹽類溶液皆可使用。除了純的水性溶液之外，亦可使用具有可與水相混之有機溶劑之混合物，只要在反應條件下，此有機溶劑安定即可。此種溶劑之例



五、發明說明 (12)

作用之至少一種鹼金屬鹽類為LiOH、LiNH₂、LiCl、LiBr、LiI、LiOR或由兩種或更多種此些鹽類組成之一種混合物，或NaOH、NaNH₂、NaCl、NaBr、NaI、NaOR或由兩種或更多種此些鹽類組成之一種混合物，或KOH、KNH₂、KCl、KBr、KI、KOR或由兩種或更多種此些鹽類所組成之一種混合物，其為鹽類熔融物及/或水性溶液及/或乙醇溶液之形式。

基於此一新穎方法之目的，此一調節作用亦可以二或更多連續步驟來進行，其中至少一種化學化合物或由兩種或更多種此些化合物組成之混合物在每一個別的調節步驟中可完全相同或不同。

基於本發明之目的，與陽極室接觸之固體電解質之表面或與陰極室接觸之固體電解質之表面具有至少一種上文所述之離子傳導層。然而，在一較佳具體實施例中，此二表面具有至少一種所提及之離子傳導層。基於本發明之目的，此二表面並非指兩層表面，而是指兩種類型之表面，其差異處在於它們與電解電池接觸之容室不同。"此二表面"一詞因此包括參照此新穎電池之設計，例如，固體電解質之表面之兩部份，為例如一部份與陽極室接觸，且另一部份與陰極室接觸。

陰極之材質係視此新穎方法所欲製備之鹼金屬而定。

在一較佳具體實施例中，陰極係由此新穎方法所欲製備之鹼金屬所形成。

基於此新穎方法之目的，所選擇之反應溫度係儘可能地



91. 4. 26

五、發明說明 (13)

高，且在陽極室之溫度極限係由在所選擇的壓力下，所使用之鹼金屬鹽類之水性溶液的沸點所決定。

陰極室所選擇之溫度同樣地儘可能地高。在此所選擇之反應壓力及反應溫度係使得較佳具體實施例中做為陰極之鹼金屬為液體。

當組裝電解電池時，鹼金屬引進陰極室時，較佳為固體貯存器之形式。電解作用開始時，此鹼金屬係被熔解。然而，在電解作用開始時，此鹼金屬亦可以液體形式引進陰極空間。

本發明亦提供上文所述之電解電池，其中

- (a) 陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類為一種鋰鹽或由兩種或更多種此些鹽類所組成之一種混合物，且陰極由鋰所組成，或
- (b) 陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類為一種鈉鹽或由兩種或更多種此些鹽類所組成之一種混合物，且陰極由鈉組成，或
- (c) 陽極室之水性溶液之至少一種鹼金屬鹽類為一種鉀鹽或由兩種或更多種此些鹽類所組成之一種混合物，且陰極由鉀組成。

在一更佳之具體實施例中，陰極室包括至少一陰極，其藉由一液體電解質與此固體電解質隔開。

使用於此新穎電池之陰極材質係為任何適合的材質。其例子包括鋼、純、例如具有DIN材料編號2.4066 (DIN material number 2.4066)，及電極石墨。此一新穎電池



91年 4月 日
年 月 日 修正
補充

圖式簡單說明



六、申請專利範圍

1. 一種用於製備鹼金屬之電解電池，其包括包含至少一種鹼金屬鹽類之水性溶液及浸入該溶液之陽極之陽極室、由即將被製備之鹼金屬組成之陰極室及固體電解質，其將該陽極室與該陰極室隔開，其中該固體電解質表面與該陽極室接觸之部份及/或該陰極室接觸之該固體電解質之表面部份更具有至少一離子傳導層。

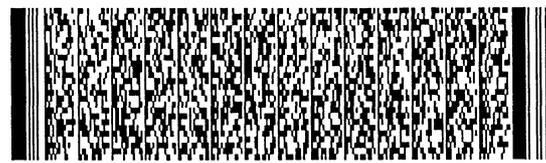
2. 如申請專利範圍第1項之電解電池，其中

(a) 該至少一種鹼金屬鹽類為鋰鹽或由兩種或更多種此些鹽類所組成之一種混合物，及該固體電解質係選自下列各物：鋰- β -氧化鋁、鋰- β'' -氧化鋁、鋰- β/β'' -氧化鋁、NASICON陶瓷類之鋰類似物、LISICON及具有鈣鈦礦構造之鋰-離子導體，或

(b) 該至少一種鹼金屬鹽類為鈉鹽或由兩種或更多種此等鹽類組成之一種混合物，及該固體電解質係選自下列各物：鈉- β -氧化鋁、鈉- β'' -氧化鋁、鈉- β/β'' -氧化鋁及NASICON陶瓷類，或

(c) 該至少一種鹼金屬鹽類為鉀鹽或由兩種或更多種此等鹽類組成之一種混合物，及該固體電解質係選自下列各物：鉀- β -氧化鋁、鉀- β'' -氧化鋁、鉀- β/β'' -氧化鋁及NASICON陶瓷類之鉀類似物。

3. 如申請專利範圍第1項之電解電池，其中有關於與該陽極室接觸之該固體電解質之該表面之該至少一離子傳導層為高分子電解質、陶瓷電解質、添入該至少一種鹼金屬鹽類之該鹼金屬離子或由兩種或更多種此些鹽類所組成之



六、申請專利範圍

一種混合物之化合物。

4. 如申請專利範圍第1項之電解電池，其中有關於與該陰極室接觸之該固體電解質之該表面之該至少一離子傳導層係為一種鹼金屬鹽類，其中該鹼金屬係為與該水性溶液中之鹼金屬完全相同、添入該水性溶液中至少一種鹼金屬鹽類之該鹼金屬離子，或由兩種或更多種此等鹽類所組成之一種混合物之化合物。

5. 如申請專利範圍第4項之電解電池，其中

(a) 該至少一種鹼金屬鹽類為鋰鹽或由兩種或更多種此等鹽類所組成之一種混合物，及

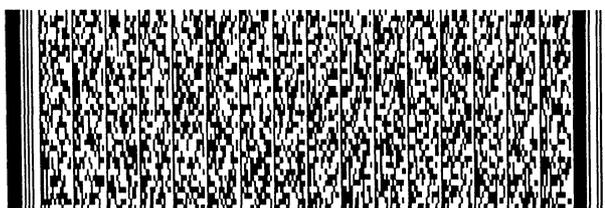
(aa) 有關於與該陰極室接觸之該固體電解質之該表面之該鹼金屬鹽類係選自下列各物：LiOH、
LiNH₂、LiCl、LiBr、LiI、LiOR及由兩種或更多種此等鹽類組成之一種混合物，

(bb) 添入鋰離子之該化合物為石墨、C₆Li或此些化合物之一種混合物，或

(b) 該至少一種鹼金屬鹽類為鈉鹽或由兩種或更多種此等鹽類所組成之一種混合物，及

(aa) 有關於與該陰極室接觸之該固體電解質之該表面之該鹼金屬鹽類係選自下列各物：NaOH、
NaNH₂、NaCl、NaBr、NaI、NaOR及由兩種或更多種此等化合物所組成之一種混合物，

(bb) 添入鈉離子之該化合物為石墨、C₈Na或此等化合物之一種混合物，或



六、申請專利範圍

(c) 該至少一鹼金屬鹽類為鉀鹽或由兩種或更多種此等鹽類所組成之一種混合物，及

(aa) 有關於與該陰極室接觸之該固體電解質之該表面之該鹼金屬鹽類係選自下列各物：KOH、 KNH_2 、KCl、KBr、KI、KOR及由兩種或更多種此些鹽類所組成之一種混合物，

(bb) 添入鉀離子之該化合物為石墨、 C_8K 或此些化合物之一種混合物，

其中R為具有1至5個碳原子之直鏈狀或支鏈狀烷基。

6. 如申請專利範圍第5項中之電解電池，其中

(a) 該至少一種鹼金屬鹽類為鋰鹽或由兩種或更多種此等鹽類所組成之一種混合物，及該陰極係由鋰組成，或

(b) 該至少一種鹼金屬鹽類為鈉鹽或由兩種或更多種此等鹽類所組成之一種混合物，及該陰極係由鈉組成，或

(c) 該至少一種鹼金屬鹽類為鉀鹽或由兩種或更多種此等鹽類所組成之一種混合物，及該陰極係由鉀組

成。

7. 如申請專利範圍第6項之電解電池，其中該陰極為鋼陰極，並藉由液體電解質，較佳為電解質熔融物，與該固體電解質隔開。

8. 如申請專利範圍第7項之電解電池，其中

(a) 該至少一種鹼金屬鹽類為鋰鹽或由兩種或更多種此



六、申請專利範圍

等鹽類所組成之一種混合物，及該電解質熔融物為LiOH熔融物，或

(b) 該至少一種鹼金屬鹽類為鈉鹽或由兩種或更多種此等鹽類所組成之一種混合物，及該電解質熔融物係選自下列各物：NaOH熔融物、NaNH₂熔融物及此等熔融物之一種混合物，或

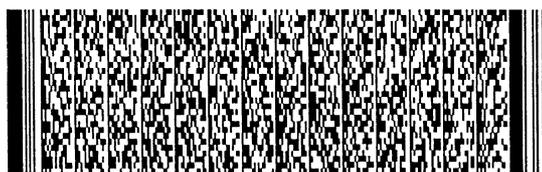
(c) 該至少一種鹼金屬鹽類為鉀鹽或由兩種或更多種此等鹽類所組成之一種混合物，及該電解質熔融物係選自下列各物：KOH熔融物、KNH₂熔融物及此等熔融物之一種混合物。

9. 一種從水性溶液製備鹼金屬之方法，其中該水性溶液包括該鹼金屬之至少一種鹽類，該方法包含於電解電池中進行電解之步驟，該電解電池包括陽極室，其係含有至少一種鹼金屬鹽類之水性溶液及浸入該溶液中之陽極，陰極室，其係由即將被製備之鹼金屬組成，及固體電解質，其將該陽極室與該陰極室隔開，其中該固體電解質表面與該陽極室接觸之部份及/或該陰極室接觸之該固體電解質之表面部份更具有至少一離子傳導層，因而該方法係於下列狀況下進行：

一 利用於陽極室中流動的鹼金屬水溶液，

一 利用陽極室中的溫度儘可能的高，因而陽極室之溫度極限係藉所使用鹼金屬鹽之水溶液的沸點所決定，且

一 利用陰極室的溫度儘可能的高，因而所選擇之反應壓力及反應溫度使作為陰極之鹼金屬為液體。



六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該至少一種鹼金屬鹽類之該水性溶液係從鹼金屬廢液中獲得。

11. 如申請專利範圍第9項之方法，其中鋰鹽之水性溶液係從鋰廢液中獲得。

