



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 589**

51 Int. Cl.:
C01G 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03769604 .4**

86 Fecha de presentación : **10.09.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1537049**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2005**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de polvo cristalino de óxido de litio y de vanadio.**

30 Prioridad: **13.09.2002 FR 02 11370**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **MSSA
Pomblère
73600 Saint Marcel, FR**

72 Inventor/es: **Harabasz, Arnaud;
Le Mouellic, Christian;
Pointu, Lionel y
Flacher, Pierre**

74 Agente: **Gallego Jiménez, José Fernando**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de polvo cristalino de óxido de litio y de vanadio.

5 **Ámbito técnico**

La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un polvo cristalino de óxido mixto de litio y vanadio cuya fórmula es $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, x viene incluido entre 0 y 0,2. Particularmente, este producto está destinado a la fabricación de electrodos de pilas y baterías recargables de litio.

10 **Situación de la técnica**

Los métodos ya existentes de síntesis del óxido mixto $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ tienen en común la reacción de un compuesto de vanadio sobre una sal de litio. Se distinguen según que recurran o no a un solvente.

El uso del agua como solvente, que lleva a la formación de un gel, se conoce gracias a la patente US5039582 (PISTOIA). Este gel, obtenido después de más de 24 horas a partir de LiOH y de V_2O_5 , resulta difícil de filtrar y de secar. La patente US 6177130 (FREY) menciona una solución acuosa de hidróxido de litio y de ácido vanádico preparado mediante paso de metavanadato de amonio (MVA) sobre una resina. Esta solución se seca y su residuo se vuelve a disolver en un solvente orgánico para generar un producto para la aplicación de una capa fina de calidad óptica. El uso de solvente orgánico viene mencionado, por ejemplo, en la patente US 5549880 (KOKSBANG) o la solicitud de patente WO 01/22507 (3M), pero plantea problemas de medio ambiente y de seguridad a escala industrial. Cualquiera que sea el tipo de solvente, los procedimientos conocidos son discontinuos y limitados por la etapa de filtración.

Sin solvente, es posible trabajar con una mezcla de sólidos. La obtención del compuesto final pasa por la fusión de la mezcla, como viene descrito en la patente US 5013620 (Bridgestone) y en el artículo de A.D. WADSLEY, Acta Cryst. 10(1957)261, o por una conversión ligeramente por debajo del punto de fusión como en la patente US 5520903 (CHANG). Estos procedimientos plantean el problema de transporte y de triturado de un material en bloques fundidos o sinterizados.

La patente US 6136476 (Hydro-Québec y 3M) describe la mezcla de polvos secos de un compuesto de litio y de un compuesto de vanadio, su triturado por chorro y el calentamiento por debajo de la temperatura de fusión. El procedimiento permite obtener un buen control de la granulometría en todas las etapas de la fabricación ya que el número de etapas queda bastante limitado. Sin embargo, la vía sólida presenta un cierto número de inconvenientes respecto a la utilización de un solvente, que permite obtener una mezcla más íntima de los reactivos y por consiguiente una reacción más eficiente, así como una puesta por obra más fácil. En el caso de la síntesis de un material cristalizado, la cristalización tras solvatación puede realizarse a una temperatura inferior respecto a la vía sólida, lo que resulta más cómodo y más económico. Por último, cuando uno de los reactivos también se obtiene en solución, el procedimiento con solvente puede permitir ahorrarse un secado.

La invención tiene por objeto proveer un procedimiento de fabricación de un polvo cristalino de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ casi continuo, que pueda fácilmente industrializarse, con un número de etapas limitado, que permita el control de la granulometría a cada etapa, a partir de los reactivos metavanadato de amonio (MVA) e hidróxido de litio.

45 **Objeto de la invención**

La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un polvo cristalino de óxido mixto de litio y vanadio cuya fórmula es $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, x viene incluido entre 0 y 0,2, que comprende:

- la formación de una suspensión acuosa a partir de una masa de NH_4VO_3 y de polvo de hidróxido de litio monohidratado,

- la deshidratación continua de esta suspensión en una corriente de gas caliente a una temperatura incluida entre 200 y 600°C para formar el polvo seco de un precursor cuya granulometría viene incluida entre 10 y 100 μm ,

- la calcinación de este precursor a una temperatura incluida entre 380 y 580°C en un polvo cristalino de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$

60 **Descripción de la invención**

El procedimiento empieza por la puesta en suspensión acuosa de MVA pastoso y de polvo de hidróxido de litio monohidratado en una relación de masa que permita la obtención de la estequiometría Li/V deseada para $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, con x incluido entre 0 y 0.2. El cociente sólido respecto a la masa total viene incluido entre 40 y 60%.

La utilización de un solvente permite obtener una mezcla más íntima de los reactivos y una puesta por obra más fácil que la vía sólida. Además, en el caso característico de la síntesis de un material cristalizado monofásico, la

ES 2 265 589 T3

vía solvente precisa temperaturas de cristalización inferiores con respecto a la vía sólida y por consiguiente un coste energético inferior.

El hecho de recurrir a un solvente acuoso presenta una ventaja tecnicoeconómica con respecto al procedimiento descrito en la patente US 6136476. En efecto, el desarrollo de la síntesis mineral del MVA impone su obtención en estado húmedo antes de su calcinación o de su secado. Que se trate del uso de un MVA ultrapuro o de un MVA, producto intermedio del V_2O_5 en el ciclo minero de extracción hidrometalúrgico del vanadio, la etapa de secado no es precisa y el MVA húmedo, pastoso o en suspensión, puede inyectarse directamente en el procedimiento. Por otra parte, el reciclaje del efluente amoníaco puede ser interesante, de un punto de vista económico y medioambiental, en el marco de una integración a la hidrometalurgia del vanadio consumidora de este gas.

La suspensión así obtenida se mantiene agitada en una atmósfera inerte, por ejemplo de nitrógeno, entre $\frac{1}{2}$ y 24 h, y entre 20 y 90°C, hasta su introducción en un atomizador de gas caliente, por ejemplo en un aparato RINAJET de la empresa RIERA NADEU S.A.. Los importantes caudales turbulentos de gas calientes (250-600°C) de este aparato permiten obtener una deshidratación instantánea del producto sólido así como un precursor del producto final en forma de polvo seco con granulometría incluida entre 10 y 100 μm .

La suspensión agitada no presenta las características reológicas de un gel y la tecnología de deshidratación utilizada evita así la difícil etapa de filtración utilizada por los otros procedimientos del arte anterior que usan la vía "sol-gel".

El polvo obtenido se carga en un horno con banda transportadora que garantiza la etapa de calcinación entre 380 y 580°C y evita que el producto vuelva a aglomerarse. Esta etapa permite la formación del producto $Li_{1+x}V_3O_8$, cristalizado sin deterioro de la granulometría, que queda incluida entre 10 y 100 μm . Opcionalmente, este producto puede micronizarse y/o mezclarse a negro de carbón.

Respecto a los otros procedimientos que utilizan un solvente, el procedimiento según la invención permite obtener un funcionamiento menos discontinuo. El tiempo necesario para la puesta en contacto en suspensión es inferior al de la formación de un gel. Así pues se evita la difícil etapa de la filtración de un gel y, al contrario, se privilegia la deshidratación de la suspensión por alimentación continua en un chorro de gas caliente, por ejemplo con ayuda de un aparato de la gama comercial RINAJET (RIERA NADEU SA) con alto caudal másico.

Descripción de las figuras

La figura 1 representa el diagrama de difracción X del producto final del ejemplo 1.

La figura 2 representa el diagrama de difracción X del producto final del ejemplo 2.

Ejemplos

Ejemplo 1

LiV_3O_8 de pureza estándar

4872 g de MVA ALDRICH con una pureza de 98,6%(peso seco) y 584 g de $LiOH \cdot H_2O$ ALDRICH con una pureza de 99,6% se ponen en suspensión en agua destilada, respetando un cociente de 300 ml de solvente por mol de LiV_3O_8 .

Los diez litros de suspensión así producidos se mantienen agitados a 50°C durante 24 horas bajo nitrógeno. Se introducen en un modelo reducido de los aparatos de la gama comercial RINAJET de la empresa RIERA NADEU S.A. a 1 l/h con una temperatura de entrada de gas caliente de 280°C.

El polvo deshidratado así obtenido se calcina en bandeja durante 10 horas a 400°C para proporcionar al final un producto LiV_3O_8 , identificado por difracción X, con una impureza V_2O_5 , cuya raya más intensa se sitúa a $2\theta = 20,27^\circ$, como viene representado por el diagrama de la figura 1. Esta caracterización se efectúa con ayuda de un difractómetro Siemens D-5000, con la raya $K\alpha$ del cobre, en 2θ que varía de 5 a 100° por paso de 0,02° y 2 s por paso. El producto contiene, en peso, 2,35% de litio y 52,2% de vanadio, de los cuales 2,21% de V^{+4} .

Ejemplo 2

$Li_{1,2}V_3O_8$ de gran pureza

En un primer tiempo, se produce MVA de gran pureza gracias a un procedimiento original: se extraen 150 kg de $VOCl_3$ de la producción corriente de la solicitante. En un reactor agitado, se inyectan en una solución NH_4OH previamente preparada a partir de 1 m³ de agua y 90 kg de amoníaco. Con el control de la temperatura y de PH, el MVA se precipita, se lava y se filtra con una tela para resultar finalmente descargado en forma de masa húmeda entre 30 y 50% de humedad.

ES 2 265 589 T3

Dos series del procedimiento anterior permiten extraer 216 kg de MVA de alta pureza (peso seco), para un peso húmedo de 336 kg, cuya composición figura en el cuadro 1:

CUADRO 1

Elemento	Cl-	V ⁺⁴	Fe	Na	Mo	K	Al	Si	Ca	Zn	Mg	Cu	Pb	Ni	Co
Cantidad (ppm)	25	114	6	5	5	3	25	-	7	4	3	3	4	4	<10

31 kg de LiOH.H₂O de la empresa FMC, disuelto en agua destilada y después mezclado a los 336 kg de MVA húmedo, permiten obtener 320 l de suspensión. Se deja agitada a 4°C durante 24 horas y después se introduce en un aparato S1008 de la gama RINAJET de RIERA NADEU S.A. a 60 l/h con una temperatura de gas de entrada de 350°C.

Con esta prueba, se recuperan 120 kg de polvo deshidratado, que salen a 80°C. Unos diez kg extraídos se calcinan durante 10 h a 400°C. La granulometría del producto final, medida por granulometría láser con un aparato Malvern Instruments, es tal como para que el 90% en volumen de polvo sea inferior a 15,3 μm. El diagrama de difracción X, representado en la figura 2, es el de un cristal de Li_{1,2}V₃O₈ que tiene como impureza LiVO₃, localizable gracias a su pico de mayor intensidad a 2θ = 18,64°. La caracterización se realiza con un difractómetro Siemens D-500, con la raya Kα del cobre, haciendo variar 2θ de 10 a 70° por paso de 0,04° a 15 s por paso. La composición del producto obtenido viene indicada en el cuadro 2:

CUADRO 2

Elemento	Li	V	Fe	Na	Mo	K	Al	Si	Ca	Zn	Mg	Cu	Pb	Ni	Co
Cantidad (ppm)	2.9%	51%	40	50	30	40	25	<20	45	5	12	15	<1	20	2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un polvo cristalino de óxido mixto de litio y vanadio cuya fórmula es $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$,
x viene incluido entre 0 y 0,2, que comprende:

- la formación de una suspensión acuosa a partir de una masa de NH_4VO_3 y de polvo de hidróxido de litio mono-
hidratado,

- la deshidratación continua de esta suspensión en una corriente de gas caliente a una temperatura incluida entre
200 y 600°C para formar el polvo seco de un precursor cuya granulometría viene incluida entre 10 y 100 μm ,

- la calcinación de este precursor a una temperatura incluida entre 380 et 580°C en un polvo cristalino de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$.

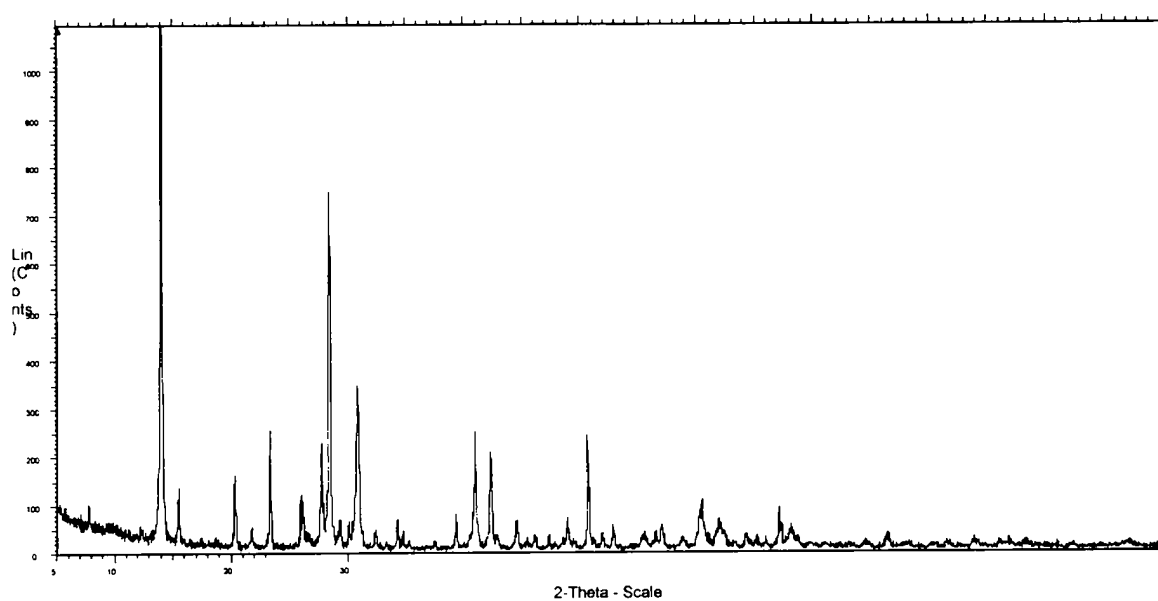
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la suspensión se agita antes de su introducción
en la corriente de gas caliente.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque la granulometría del producto
final viene incluida entre 10 y 100 μm .

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la masa de NH_4VO_3 es una masa
de alta pureza preparada por reacción de VOCl_3 con NH_4OH .

Fig. 1

Diagrama RX LiV_3O_8 ejemplo 1



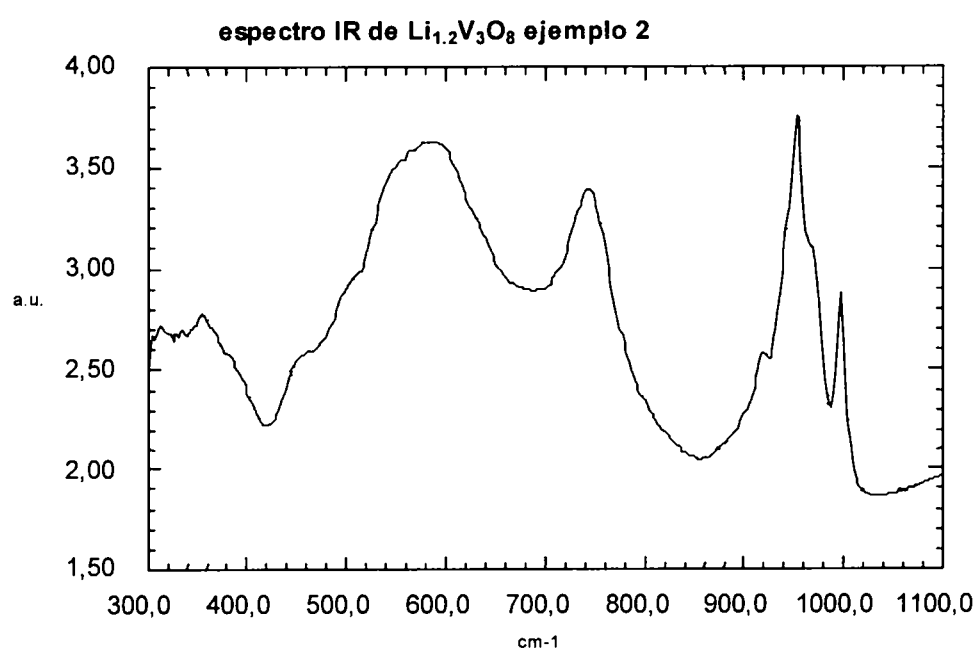


Fig 2

