



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 380**

51 Int. Cl.:
C01B 25/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06723511 .9**

96 Fecha de presentación : **17.03.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1858804**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

54 Título: **Proceso cíclico de la producción química húmeda de fosfatos metálicos de litio.**

30 Prioridad: **18.03.2005 DE 10 2005 012 640**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.05.2010

73 Titular/es: **SÜD-CHEMIE AG.**
Lenbachplatz 6
80333 München, DE

72 Inventor/es: **Nuspl, Gerhard;**
Vogler, Christian y
Zuber, Josefine

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 339 380 T3

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

Proceso cíclico de la producción química húmeda de fosfatos metálicos de litio.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de fosfatos de litio y metal de fórmula LiMPO_4 , en la que M significa al menos un metal divalente, particularmente del primer grupo de metales de transición.

El fosfato de litio y hierro (LiFePO_4) sintético se usa como material de cátodo en pilas de iones de litio. Así, se describe en el documento US 5.910.382 un material de cátodo para una pila recargable, en el que el cátodo contiene un compuesto de fórmula LiMPO_4 , en la que M representa al menos un catión del primer grupo de metales de transición.

10 En el documento WO02/099913, se describe un procedimiento para la fabricación de LiMPO_4 en el que se evapora el agua de una disolución acuosa equimolar de Li^+ , Fe^{3+} y PO_4^{3-} y se fabrica así una mezcla sólida. La mezcla sólida se descompone a continuación a una temperatura de menos de 500°C , produciendo un precursor fosfato de Li y Fe puro. Mediante la reacción del precursor a una temperatura de menos de 800°C en atmósfera reductora, se obtiene LiFePO_4 .

En el documento EP 1 195 838 A2, se describe la constitución de una celda electrolítica no acuosa en la que se usa como material de cátodo, entre otros, fosfatos de litio y metal de transición LiMPO_4 , especialmente LiFePO_4 . Éste se sintetiza en un procedimiento en fase sólida. A este respecto, se mezclan fosfato de litio seco y sólido y fosfato de hierro (II) octahidratado, se muelen y se llevan a reacción aproximadamente a 600°C mediante tratamiento térmico y sinterización durante varias horas. Las técnicas de molido usadas a este respecto implican, además de un procedimiento complejo y de costes elevados, también el peligro de contaminación del producto LiFePO_4 por residuos y desechos de la molienda.

25 En el documento WO02/08355, se describen fosfatos de litio y metal binarios, terciarios y cuaternarios de fórmula general $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{z})\text{PO}_4$, en la que M es al menos un elemento del grupo de Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr y La, M2 es al menos un elemento del grupo de Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr y La, y además se aplica que $0,5 \leq x < 1$, $0 < y < 0,5$ así como $0 < z < 0,5$, con la condición de que $x + y + z = 1$ ó $x = 0$, $y = 1$, $z = 0$. El fosfato de litio y metal es obtenible mediante un procedimiento en el que se precipitan los compuestos precursores de los elementos Li, Fe, M1 y/o M2 de disoluciones acuosas y se seca entonces el producto de precipitación en atmósfera de gas inerte o atmósfera reductora en primer lugar a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente a aproximadamente 200°C y a continuación se calcina a una temperatura en el intervalo de 300°C a 1.000°C .

35 En "Journal of Power Sources" 119-121 (2003), 247-251, se describe un procedimiento de química húmeda para la fabricación de LiFePO_4 . A este respecto, se mezclan los productos de partida $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ y Li_3PO_4 en forma de disoluciones acuosas y se precipitan conjuntamente dependiendo del valor de pH. El preproducto filtrado se hace reaccionar a continuación a 650 hasta 800°C durante 12 horas en atmósfera de gas inerte hasta fosfato de litio y hierro LiFePO_4 . El procedimiento causa a este respecto concentraciones residuales de litio relativamente altas en el filtrado.

40 En el documento JP 2002-151082 A, se describe un procedimiento para la fabricación de fosfato de litio y hierro en el que se mezclan un compuesto de litio, un compuesto de hierro divalente y un compuesto de ácido fosfórico de modo que la relación molar de iones de hierro divalentes e iones de ácido fosfórico ascienda a aproximadamente 1:1. La mezcla se lleva a reacción en un intervalo de temperatura de al menos 100°C hasta como máximo 200°C en un recipiente herméticamente cerrado con adición de un disolvente polar y un gas inactivo. El fosfato de litio y hierro así obtenido puede disgregarse físicamente a continuación.

En los procedimientos conocidos en el estado de la técnica para la fabricación de fosfato de litio y hierro, deben aceptarse costes materiales relativamente altos para los productos químicos de partida como, por ejemplo, oxalato de hierro. También el consumo de gas protector durante el proceso de sinterización es considerable, y pueden generarse en la sinterización productos secundarios tóxicos como CO. Se ha encontrado también que a menudo la distribución del tamaño de partícula del producto es muy amplia y bimodal, y que el fosfato de litio y hierro presenta un tamaño de partícula relativamente alto así como una amplia distribución del tamaño de partícula.

55 En el documento DE 103 53 266, se describe un procedimiento para la fabricación de un compuesto de fórmula LiMPO_4 , en la que M es al menos un metal del primer grupo de transición. En una primera etapa, se fabrica una mezcla precursora que contiene al menos una fuente de Li^+ , al menos una fuente de M^{2+} y al menos una fuente de PO_4^{3-} , para precipitar un sedimento y fabricar por tanto una suspensión precursora. La mezcla precursora o la suspensión precursora se someten a un tratamiento de dispersión o molienda. Este tratamiento se lleva a cabo hasta que el valor de D_{90} de la partícula en la suspensión precursora asciende a menos de $50 \mu\text{m}$. A partir de la suspensión precursora así obtenida, se fabrica el LiMPO_4 , preferiblemente mediante reacción en condiciones hidrotérmicas. El material obtenido presenta una distribución del tamaño de partícula estrecha especialmente ventajosa y muy buenas propiedades electroquímicas en el uso en electrodos.

65 En el uso de fosfatos de litio y metal de fórmula LiMPO_4 como material de electrodos en pilas secundarias de litio, se exigen altos requisitos de pureza química para conseguir una alta capacidad de rendimiento de la pila secundaria. Por ejemplo, además de litio, no debería estar contenido en el material ningún otro ión metálico alcalino. En un

procedimiento como se describe en el documento DE 103 53 266, puede usarse por tanto como agentes de precipitación sólo un compuesto de litio puro, particularmente hidróxido de litio. Debido al procedimiento, se aprovecha sin embargo sólo un tercio de los iones de litio utilizados para la fabricación del producto final deseado, mientras que los dos tercios restantes de los iones de litio utilizados sirven sólo como agentes de precipitación y llegan al agua residual.

5 Esta circunstancia trae problemas en la eliminación de agua residual y desventajas económicas consigo, porque el litio es el componente bruto más costoso en la fabricación de fosfato de litio y hierro.

Para poder aprovechar de nuevo los iones de litio contenidos en el agua residual, se ha intentado precipitar éstos como carbonato. El carbonato de litio precipita entonces como producto de acoplamiento durante la fabricación del fosfato de litio y metal y puede usarse para otros fines. En el documento US 3.857.920, se describe un procedimiento para la separación de iones de litio de aguas residuales en el que el litio precipita en forma de un carbonato. El carbonato de litio puede utilizarse sin embargo de nuevo para la síntesis de fosfatos de litio y metal sólo después de transformación en una sal muy soluble en agua. Esto requiere otras etapas de producción, lo que desde el punto de vista de los costes es desfavorable. Además, el carbonato de litio posee una solubilidad residual comparativamente alta, de modo que una gran parte de los iones de litio se pierden en el agua residual. Los compuestos de litio con baja solubilidad residual elevarían ciertamente el rendimiento del litio recuperado del agua residual, pero su utilidad práctica adicional sigue estando limitada.

En la revista *Solid State Ionics* 175 (2004), 287-290, se da a conocer un procedimiento para la fabricación de fosfatos de litio y metal de fórmula LiMPO_4 , en la que M significa al menos un metal divalente, que comprende las siguientes etapas:

- preparar una disolución de hidróxido de litio $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, sulfato de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y ácido ortofosfórico en relación $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$,
- someter a autoclave la disolución en un autoclave de acero a $150\text{--}220^\circ\text{C}$ durante varias horas,
- separar por filtración el producto producido y secar a 400°C en atmósfera de nitrógeno durante el intervalo de una hora.

La invención se ha basado en el objetivo de procurar un procedimiento para la fabricación de fosfatos de litio y hierro LiMPO_4 , en la que M significa al menos un metal divalente, particularmente del primer grupo de metales de transición, en el que el procedimiento se configura de modo que el material que contiene litio utilizado se hace reaccionar lo más completamente posible hasta el producto final deseado y, en el caso ideal, no se pierde litio por el agua residual.

Este objetivo se consigue con un procedimiento según la reivindicación 1. Los perfeccionamientos ventajosos del procedimiento según la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Según la invención, se pone a disposición un procedimiento para la fabricación de fosfatos de litio y metal de fórmula LiMPO_4 , en la que M significa al menos un metal divalente, preferiblemente del primer grupo de metales de transición. El procedimiento según la invención comprende las siguientes etapas:

- a) reacción de un fosfato de litio con una sal metálica MX_n y una fuente de fosfato ácida, preferiblemente ácido fosfórico, en un disolvente polar, en la que X es un anión que forma con el metal M una sal soluble en el disolvente y n corresponde a la relación de valencia del metal M y valencia del anión X, obteniéndose una suspensión de al menos un fosfato que contiene M en el disolvente;
- b) adición de una fuente de litio básica como, por ejemplo, hidróxido de litio u óxido de litio a la suspensión obtenida en la etapa (a) del fosfato metálico en el disolvente, obteniéndose un producto de precipitación;
- c) reacción del producto de precipitación obtenido en (b) hasta un fosfato de litio y metal de fórmula LiMPO_4 , obteniéndose una disolución residual que contiene iones de litio;
- d) adición de una fuente de fosfato básica, preferiblemente un fosfato alcalino, a la disolución residual de modo que precipite fosfato de litio, preferiblemente ortofosfato de litio, de la disolución residual;
- e) separación del fosfato de litio.

El fosfato de litio, particularmente el ortofosfato de litio, es un compuesto de litio notablemente mal soluble en agua y otros disolventes polares. Sin embargo, puede volver a llevarse a disolución mediante la adición de ácido fosfórico en forma de dihidrogenofosfato de litio. Si este proceso de disolución se integra en la síntesis del fosfato de litio y metal, sin embargo, puede volver a recircularse a la síntesis sólo aproximadamente la mitad del fosfato de litio resultante de la recuperación, mientras que la segunda mitad del fosfato de litio precipita en forma de producto de acoplamiento y debe suministrarse para otro uso. La demanda de fosfato de litio es sin embargo muy baja. El ortofosfato de litio encuentra uso, por ejemplo, como catalizador básico para determinadas síntesis orgánicas. Para poder recircular al

ES 2 339 380 T3

proceso de síntesis el total de fosfato de litio resultante de la síntesis de fosfato de litio y metal, debería disolverse el fosfato de litio con una cantidad de ácido fosfórico reducida en forma de hidrogenofosfato de dilitio. Para ello, no se han desarrollado todavía sin embargo procedimientos eficaces.

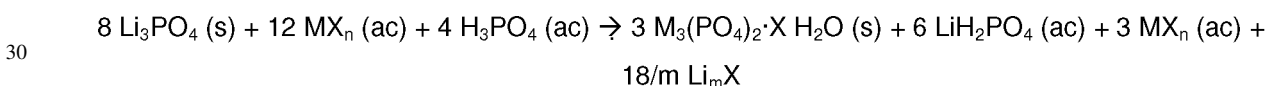
5 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que, en presencia de sales metálicas y ácido fosfórico, es posible disolver completamente fosfato de litio sólido, particularmente ortofosfato de litio, y volver a precipitarlo simultáneamente en forma de fosfato que contiene M. Así pues, tiene lugar una recristalización que se favorece por la baja solubilidad del fosfato que contiene M. Si esta etapa se integra en una reprecipitación del fosfato de litio hasta un fosfato de litio y metal en la fabricación del fosfato de litio y metal, es posible recircular al proceso de fabricación todo el litio que es necesario para la fabricación del fosfato de litio y metal como agente de precipitación, precipitando el litio en una etapa final en forma de fosfato de litio, particularmente de ortofosfato de litio.

En una primera etapa (a), se disuelve fosfato de litio, particularmente ortofosfato de litio, con al menos una sal metálica MX_n y una fuente de fosfato ácida, particularmente ácido fosfórico, en un disolvente polar. Se genera al menos una sal fosfato del ión metálico utilizado así como dihidrogenofosfato de litio, que es soluble en el disolvente. Además, está contenida en la disolución una sal de litio Li_mX , con m la valencia del anión X, que se forma a partir del anión de la sal metálica utilizada.

Como fuente de fosfato ácida, pueden utilizarse aquellos compuestos que proporcionen un pH de menos de 7 en agua y que comprendan un anión fosfato o que puedan reaccionar hasta un anión fosfato.

Como disolvente polar, pueden usarse aquellos disolventes que sean miscibles con agua y preferiblemente presenten una polaridad mayor que la acetona.

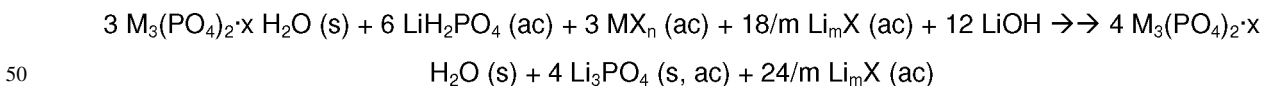
25 Se utilizan preferiblemente fosfato de litio, la sal metálica MX_n así como una fuente de fosfato ácida en tales cantidades que correspondan aproximadamente a las relaciones estequiométricas de la siguiente ecuación de reacción, en la que, por ejemplo, se utiliza ácido fosfórico como fuente de fósforo ácida:



En la etapa (b) siguiente, se añade una fuente de litio básica como, por ejemplo, hidróxido de litio u óxido de litio en forma disuelta o sólida, para elevar el valor de pH y precipitar la sal metálica MX_n restante todavía en la disolución residual en forma de fosfato que contiene M. A este respecto, Li_mX permanece en disolución, mientras que los compuestos de fosfato de litio precipitan total o parcialmente según las relaciones estequiométricas y las condiciones de reacción y forman un producto de precipitación con el fosfato que contiene M. La cantidad añadida de fuente de litio básica, preferiblemente hidróxido de litio, corresponde a ese respecto en el caso ideal a la cantidad de litio que está contenida más tarde en el fosfato de litio y metal para fabricar.

Se entienden por compuestos de litio básicos aquellos compuestos que causan un valor de pH de más de 7 en el agua.

Preferiblemente, se añade la fuente de litio básica, preferiblemente el hidróxido de litio, en una cantidad tal que satisfaga la siguiente ecuación de reacción:

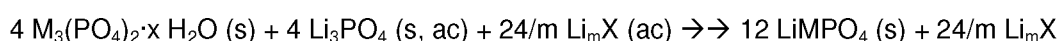


Dado el caso, pueden pretenderse sin embargo también desviaciones de las relaciones estequiométricas anteriormente citadas, por ejemplo, incluso para conseguir una composición especial del producto de precipitación, preferiblemente una composición que corresponda a las relaciones de cantidad de material del fosfato de litio y metal deseado como producto final.

En producto de precipitación obtenido en la etapa (b), que contiene esencialmente el fosfato que contiene M así como dado el caso fosfato de litio, se hace reaccionar en otra etapa de reacción hasta el fosfato de litio y metal deseado $LiMPO_4$.

Preferiblemente, se hace reaccionar para ello en la etapa (c) la suspensión obtenida en la etapa (b) en condiciones hidrotérmicas directamente hasta el fosfato de litio y metal deseado de fórmula $LiMPO_4$.

La síntesis hidrotérmica se realiza a este respecto según la ecuación global idealizada siguiente:



ES 2 339 380 T3

El fosfato de litio y metal de fórmula LiMPO_4 se separa entonces de la suspensión y se vuelve a procesar de modo habitual, por ejemplo lavando y secando. La separación del fosfato de litio y metal puede realizarse según procedimientos habituales, por ejemplo mediante filtración (por ejemplo en un filtro a presión), centrifugación, sedimentación o decantación de la disolución sobrenadante.

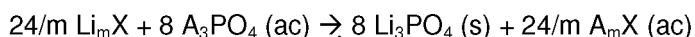
La suspensión del producto de precipitación resultante de la etapa (b) no debe hacerse reaccionar necesariamente en la etapa (c) directamente hasta fosfato de litio y metal. Es también posible, por ejemplo, separar el producto de precipitación de la suspensión, dado el caso lavar y secar, y sólo entonces hacer reaccionar mediante un tratamiento térmico en condiciones inertes o reductoras hasta fosfato de litio y metal. Para el tratamiento térmico, puede calcinarse el producto de precipitación, pudiendo realizarse la calcinación a temperaturas de más de 400°C , preferiblemente de más de 600°C . La separación del producto de precipitación de la suspensión obtenida en (b) puede realizarse, por ejemplo, igualmente mediante filtración, centrifugación o decantación.

Se prefiere sin embargo la reacción hidrotérmica directa, ya que comprende menos etapas intermedias.

En la separación del producto de precipitación obtenido en la etapa (b) o en la separación del fosfato de litio y metal obtenido mediante reacción hidrotérmica, resulta en la etapa (c) una disolución residual que contiene iones de litio.

Se añade a esta disolución residual entonces en la etapa (d) una fuente de fosfato básica, preferiblemente un fosfato alcalino A_3PO_4 , de modo que el litio disuelto en el filtrado precipite en forma de fosfato de litio, preferiblemente de ortofosfato de litio. En el fosfato alcalino A_3PO_4 , A representa un metal alcalino, preferiblemente potasio o sodio, con particular preferencia sodio. Como fuente de fosfato básica, puede usarse un compuesto que procura iones fosfato y causa un valor de pH de más de 7 en el agua.

La precipitación del fosfato de litio se realiza según la siguiente ecuación idealizada:



Finalmente, se separa en la etapa (e) el fosfato de litio de la suspensión y dado el caso se lava y se seca. Se vuelve a procesar el filtrado así resultante o se suministra para una eliminación regulada.

En el procedimiento según la invención, se suministran así pues en el caso ideal únicamente las cantidades equivalentes de metal y litio, así como iones fosfato, que son necesarias para la fabricación del fosfato de litio y metal. En el agua residual, que resulta después de la separación del fosfato de litio en la última etapa, no están ya contenidos en un curso de reacción ideal ningún ión de litio y ningún ión del metal M. Para mantener lo más baja posible la carga del agua residual con los iones citados, se trabaja por tanto preferiblemente lo más cercano posible a las relaciones que proporcionan las ecuaciones de reacción anteriormente dadas. Dado el caso, puede ser ventajoso sin embargo también una desviación selectiva de las relaciones estequiométricas citadas, por ejemplo, para controlar la morfología del producto de precipitación o elevar el rendimiento del litio recuperado, por ejemplo mediante un exceso de iones fosfato o de agente de alcalinización.

Como ya se ha mencionado, se recircula el fosfato de litio que se obtiene en la etapa (e) preferiblemente a la etapa (a). Al inicio de la producción, debe utilizarse por tanto sólo una vez la cantidad correspondiente de fosfato de litio, que se recircula entonces totalmente en el caso ideal.

El procedimiento según la invención es adecuado en sí mismo para la fabricación de compuestos de fórmula global general LiMPO_4 , en la que M comprende uno o varios iones metálicos divalentes. Preferiblemente, se trata de uno o varios metales de transición divalentes, particularmente Fe, Mn, Ni y Co. Con muy especial preferencia, M comprende al menos Fe. Los iones metálicos de M pueden sustituirse también hasta una proporción de como máximo un 10% en moles por iones metálicos no divalentes, lo que puede conducir de modo familiar en la estructura química a imperfecciones estructurales y compuestos no estequiométricos. También Li y fosfato pueden sustituirse en las respectivas posiciones estructurales en una extensión despreciable por otros iones. Dichas desviaciones de la fórmula ideal LiMPO_4 no son generalmente deseables, pero no pueden impedirse en circunstancias de fabricación técnica. En el caso individual, sin embargo, pueden causarse también deseable y selectivamente cuando influyen ventajosamente en las propiedades del material.

La mayoría de iones metálicos divalentes y los iones metálicos de transición divalentes preferidos forman sales muy solubles en agua, por ejemplo, en forma de sulfatos, cloruros o nitratos, y fosfatos poco solubles. Por tanto, el procedimiento según la invención para la fabricación de fosfatos de litio y metal puede adaptarse fácilmente por el experto a los distintos iones metálicos citados. Los fosfatos de litio y metal con varios iones metálicos distintos M pueden representarse de modo sencillo mediante la disposición de disoluciones mixtas de los distintos compuestos MX_n en la etapa a). Se fabrica con el procedimiento con especial preferencia LiFePO_4 .

El anión X de la sal metálica MX_n se selecciona de modo que la sal metálica MX_n pueda disolverse en los disolventes polares en los que la reacción tiene lugar y que el anión X forme por otro lado con litio un compuesto soluble. Preferiblemente, se selecciona X del grupo de cloruro, nitrato y sulfato, prefiriéndose especialmente el anión sulfato.

ES 2 339 380 T3

En una forma de realización preferida, se usa una fuente de fosfato ácida como, por ejemplo, ácido fosfórico, y se añade ya antes del inicio de la etapa a) la disolución de la sal metálica MX_n , para ajustar a un valor de pH preferiblemente menor de 2, con especial preferencia menor de 1. En estas condiciones, los iones divalentes de los metales M son estables a la oxidación, de modo que se obtiene el fosfato metálico en forma pura. Al principio en la etapa (a), aumenta el valor de pH mediante la reacción con fosfato de litio a un valor entre 2 y 6. La etapa (a) y las siguientes etapas se llevan a cabo por tanto preferiblemente con exclusión de oxígeno, para evitar la oxidación.

En la etapa (b), se vuelve a elevar el valor de pH de la suspensión mediante la adición de un componente de litio básico como, por ejemplo, hidróxido de litio, preferiblemente a un valor de pH entre 6 y 8. Para evitar la oxidación del metal M, se añade a la suspensión en la etapa (a) en una forma de realización especialmente preferida un agente de reducción. Es un agente de reducción adecuado, por ejemplo, sulfuro de litio, ácido sulfuroso, sulfitos, ditionitos, fosfitos, hipofosfitos, ácido cítrico o citratos y similares.

En la etapa (d) del procedimiento según la invención, precipitan los iones de litio disueltos en forma de fosfato de litio de la disolución residual resultante después de la separación del producto de precipitación o del fosfato de litio y metal. Para ello, se añade una fuente de fosfato básica adecuada. Ventajosamente, se añade como fuente de fosfato un fosfato alcalino, particularmente fosfato de sodio. Pero también es posible usar, por ejemplo, ácido fosfórico y un agente de alcalinización como lejía de sosa o carbonato de sodio en combinación. Sigue entonces un intercambio de aniones, obteniéndose preferiblemente ortofosfato de litio poco soluble así como la sal alcalina del anión X, que permanece disuelta en agua. En una forma de realización especialmente preferida, se ajustan las condiciones de precipitación como por ejemplo concentración, temperatura, velocidad de precipitación, entrada de energía mecánica y demás de modo que las partículas o aglomerados de fosfato de litio precipitados adopten una morfología especialmente ventajosa para la operación de filtración y lavado, particularmente una forma de partícula o aglomerado esférico. Para ello, la disolución residual que contiene iones de litio puede concentrarse dado el caso también, por ejemplo mediante evaporación u ósmosis inversa, o diluirse mediante agua u otro disolvente, para llevar la concentración de sal a un intervalo óptimo para la precipitación. La separación del fosfato de litio precipitado de la disolución residual puede realizarse, por ejemplo, mediante filtración (por ejemplo, en un filtro por succión, en un filtro a vacío o en un filtro prensa de cámara), mediante centrifugación, sedimentación o decantación. El agua residual alcalina resultante después de la separación del fosfato de litio contiene, en el caso de usar fosfato de sodio como fuente de fosfato en la etapa (d), así como iones sulfato como aniones X de la sal metálica MX_n , únicamente sulfato de sodio, que puede eliminarse sin grandes dificultades después de neutralizar. Puede utilizarse también ventajosamente para la neutralización de otras aguas residuales ácidas y eliminarse así aprovechablemente.

La reacción en las etapas (a) así como (b) se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo entre aproximadamente 5 y 80°C, preferiblemente entre 15 y 60°C, con particular preferencia entre temperatura ambiente y 50°C y preferiblemente a presión atmosférica. Pueden emplearse sin embargo también otras condiciones de reacción, a condición de que no influyan negativamente en la reprecipitación.

Según una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, en las etapas (a), (b) y/o (c) se realiza un tratamiento de dispersión o molienda de la suspensión hasta un valor de D_{90} de las partículas contenidas en la suspensión que ascienda a menos de 50 μm . Mediante el tratamiento de dispersión o molienda intensivo, puede conseguirse una distribución del tamaño de partícula muy estrecha, así como un tamaño de partícula muy pequeño del producto final, LiMPO_4 . Mediante el tratamiento de dispersión o molienda, particularmente en las etapas (a) y/o (b), se consigue por un lado una mezcla intensiva y por otro lado una desaglomeración o descomposición de los agregados de partícula en la suspensión. Esto no lo causa una agitación a baja velocidad.

El tratamiento de dispersión o molienda puede realizarse en cualquier equipo que le parezca adecuado al experto, con el que pueda producirse suficiente fuerza de cizallamiento o turbulencia que conduzca a un mezclado intensivo y simultáneamente a una desaglomeración o descomposición de los agregados de partícula en la suspensión, de modo que se alcance un valor de D_{90} menor de 50 μm . Los equipos preferidos comprenden dispersores (con o sin rotores de bomba), agitadores Ultraturrax®, molinos como molinos coloidales o molinos de Manton-Gaulin, mezcladores intensivos, bombas centrífugas, mezcladores en línea, boquillas de mezclado como boquillas de inyección o aparatos de ultrasonidos. Estos equipos son conocidos como tales por el experto. Los ajustes necesarios para obtener el efecto deseado sobre el tamaño medio de partícula en las suspensiones pueden determinarse según el tipo de equipo mediante ensayos rutinarios.

El tratamiento de dispersión o molienda se lleva a cabo preferiblemente de modo que se consiga una transferencia de energía en la suspensión de al menos 5 kW/m^3 , particularmente al menos 7 kW/m^3 . Esta transferencia de energía puede determinarse de modo conocido según el equipo, por ejemplo, con el uso de un agitador Ultraturrax® mediante la fórmula $P = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot M$, en la que M representa el par de rotación y n la velocidad de rotación.

Preferiblemente, el tratamiento de dispersión o molienda de la suspensión se realiza en las etapas (a), (b) y/o (c) hasta que el valor de D_{90} de las partículas contenidas en la suspensión ascienda a menos de 25 μm , preferiblemente a menos de 20 μm , con particular preferencia a menos de 15 μm .

El tratamiento de dispersión o molienda se realiza en las etapas (a) o (b) preferiblemente de modo que el tratamiento de dispersión o molienda empiece ya antes de empezar la reprecipitación o precipitación de las partículas y prosiga hasta el final de la precipitación. En la etapa (a), el tratamiento de dispersión o molienda empieza por tanto preferible-

mente ya antes de la adición de la sal metálica MX_n y dura hasta la reacción completa en gran medida hasta fosfato que contiene M y la correspondiente sal de litio. Correspondientemente, en la etapa (b) el tratamiento de dispersión o molienda empieza preferiblemente ya antes de la adición de la fuente de litio básica, preferiblemente del hidróxido de litio, y se prosigue hasta la reacción completa hasta fosfato que contiene M. De este modo, se impide la formación de láminas cristalinas grandes o aglomerados cristalinos o se descomponen éstos. Antes de la reacción adicional hasta fosfato de litio y metal, se presenta entonces una suspensión homogénea de los compuestos precursores. Puede aislarse primero el producto de precipitación obtenido en la etapa (b) y hacerse reaccionar después, por ejemplo mediante calcinación, en una atmósfera inerte o reductora hasta fosfato de litio y metal acabado. En una forma de realización preferida, se realiza sin embargo la reacción hasta fosfato de litio y metal directamente en condiciones hidrotérmicas, y se realizan con especial preferencia las etapas (a), (b) así como (c) todas en recipientes hidrotérmicos (procedimiento en un recipiente).

Mediante el tratamiento de dispersión o molienda, se asegura que la precipitación se desarrolla muy homogéneamente y se genera una mezcla homogénea de muchos núcleos cristalinos pequeños aproximadamente de igual tamaño.

Estos núcleos cristalinos pueden hacerse reaccionar en las etapas de proceso posteriores, y preferiblemente en un tratamiento hidrotérmico, hasta cristales crecidos muy homogéneamente del producto final LiMPO_4 con una distribución del tamaño de partícula muy estrecha.

Pueden citarse como disolventes polares, por ejemplo, agua, metanol, etanol, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, acetona, ciclohexanona, 2-metilpirrolidona, etilmetilcetona, 2-etoxietanol, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, dimetilformamida o dimetilsulfóxido o mezclas de estos disolventes. Se prefiere como disolvente el agua.

Se considera como una reacción de la mezcla o suspensión obtenida en la etapa (b) en condiciones hidrotérmicas en el marco de la presente invención cualquier tratamiento a una temperatura superior a la temperatura ambiental y a una presión de vapor de más de 100 kPa. El tratamiento hidrotérmico en sí puede llevarse a cabo de modo familiar y conocido por el experto. Para el ajuste de las condiciones hidrotérmicas, se usan preferiblemente temperaturas entre 100 y 250°C, particularmente de 100 a 180°C, así como presiones entre 100 y 4.000 kPa, particularmente 100 kPa y 1.000 kPa de presión de vapor. La reacción se realiza preferiblemente en un recipiente cerrado herméticamente o resistente a la presión. Preferiblemente, se lleva a cabo la reacción en atmósfera de gas inerte o protector. Son gases inertes adecuados, por ejemplo, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, monóxido de carbono o sus mezclas, prefiriéndose el nitrógeno. El tratamiento hidrotérmico puede llevarse a cabo, por ejemplo, durante 0,5 a 15 horas, particularmente durante 3 a 11 horas. Sólo como ejemplo no limitante, pueden elegirse las siguientes condiciones concretas: 1,5 horas de tiempo de calentamiento de 50°C (temperatura de la mezcla obtenida en la etapa (b)) a 160°C, 10 horas de tratamiento hidrotérmico a 160°C, 3 horas de enfriamiento de 160°C a 30°C.

El producto de precipitación fabricado y separado según el procedimiento según la invención o el fosfato de litio y metal LiMPO_4 obtenido hidrotérmicamente pueden secarse y/o calcinarse durante la etapa (c). También es necesario en general un secado/secado posterior cuidadoso del producto final, entre otros, para la calidad electroquímica del fosfato de litio y metal obtenido, ya que incluso pequeñas trazas de humedad en la aplicación electroquímica del material en pilas secundarias de litio pueden causar problemas, como una descomposición de la sal conductora LiPF_6 .

El secado/calcinación del producto de precipitación separado o del fosfato de litio y metal obtenido hidrotérmicamente LiMPO_4 en la etapa (c) puede efectuarse en un amplio intervalo de temperaturas de aproximadamente 50 a 750°C, dependiendo de la temperatura también de consideraciones económicas. En caso de efectuar la fabricación del LiMPO_4 en ausencia de una sustancia que contiene carbono o conductora eléctrica o un precursor de la misma, será suficiente en la mayoría de casos un secado a entre aproximadamente 50 y 350°C, por ejemplo durante 3 horas a 250°C usando nitrógeno 5,0, vacío o gas protector. Las condiciones de secado deberían elegirse de modo que no apareciera oxidación de M (II) a M (III), particularmente de Fe (II) a Fe (III), lo que puede comprobarse mediante investigaciones rutinarias. El secado puede realizarse, por ejemplo, en una cámara de secado a vacío.

En la medida en que la fabricación de LiMPO_4 se lleve a cabo en presencia de una sustancia que contenga carbono conductora eléctrica o un precursor de la misma, se elige en general una temperatura de secado media superior a 500 o 700°C en condiciones inertes o reductoras. Particularmente, puede realizarse una calcinación, pudiendo calentarse, por ejemplo, durante 3 horas a aproximadamente 750°C usando nitrógeno 5,0.

Sólo a temperaturas suficientemente altas se obtiene a este respecto la cubierta conductora deseada de la sustancia que contiene carbono o conductora eléctrica. Las condiciones se eligen adecuadamente de modo que por un lado no aparezca oxidación de M (II) a M (III), particularmente de Fe (II) a Fe (III), y por otro lado no aparezca reducción de M (II), por ejemplo hasta fosfuros. La calcinación puede realizarse en equipos conocidos por el experto.

Partículas de LiFePO_4 demasiado grandes conducen a altas tasas de carga/descarga (altas corriente de carga/descarga) a un límite cinéticamente controlado de la capacidad extraíble de un acumulador, es decir, los iones de litio ya no pueden migrar en la descarga suficientemente rápido a través de la interfase de $\text{LiMPO}_4/\text{MPO}_4$ y la capacidad específica del electrodo cae mucho a altas tasas de carga/descarga. Para un empleo comercial del fosfato de litio y hierro, es sin embargo importante una capacidad específica suficiente también a altas corrientes de carga/descarga.

ES 2 339 380 T3

La distribución de tamaño de partícula del LiMPO_4 obtenido con el procedimiento según la invención es preferiblemente muy estrecha, ascendiendo según una forma de realización especialmente preferida la diferencia entre el valor de D_{90} y el valor de D_{10} a no más de $2\text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente a no más de $1,5\text{ }\mu\text{m}$, particularmente a no más de $1\text{ }\mu\text{m}$ y con especial preferencia a no más de $0,5\text{ }\mu\text{m}$.

Según una forma de realización preferida según la invención, la reacción se realiza en presencia de otros componentes, particularmente una sustancia conductora eléctrica. Para ello, se usa preferiblemente un sólido que contiene carbono como carbón, particularmente carbón conductor, o fibras de carbono. Puede utilizarse también un precursor de una sustancia conductora eléctrica o del sólido que contiene carbono que en el secado o calcinación del LiMPO_4 se convierta en partículas de carbono, como un hidrato de carbono. Preferiblemente, las partículas de carbono contenidas en el producto de LiMPO_4 acabado se distribuyen homogéneamente.

En principio, es adecuado cualquier procedimiento familiar para el experto para la incorporación de carbón o material conductor eléctrico que contiene carbono o la mezcla con otros componentes. También es posible una mezcla intensiva o molienda del LiMPO_4 acabado con al menos un sólido que contiene carbono, como carbón conductor. Son otros procedimientos posibles la carga de partículas de carbón sobre la superficie de LiMPO_4 en una suspensión acuosa o no acuosa o la pirólisis de un conglomerado de polvo de LiMPO_4 o precursor de LiMPO_4 , como el producto de precipitación obtenido en la etapa (b), con un material precursor de carbono. El LiMPO_4 que contiene carbono así obtenido contiene en general hasta un 10% en peso, preferiblemente hasta un 5% en peso, con especial preferencia hasta un 2,5% en peso, de carbón.

Se prefiere en la técnica un procedimiento de pirólisis en el que se mezcle en la etapa (c) al menos un material precursor de carbono, preferiblemente un hidrato de carbono como azúcar o celulosa, y con especial preferencia lactosa, con el producto de precipitación separado después de la precipitación o con el polvo de LiMPO_4 separado después del tratamiento hidrotérmico, por ejemplo, mediante amasado, pudiendo añadirse agua como coadyuvante. Se prefiere especialmente en la técnica añadir este conglomerado después del lavado, pero antes del secado del producto de precipitación húmedo o polvo de LiMPO_4 . A continuación, se seca el conglomerado en atmósfera de gas protector, al aire o a vacío a temperaturas de preferiblemente 50 a 500°C y en atmósfera de gas protector como, por ejemplo, nitrógeno $5,0$ o argón, se calienta a una temperatura entre 500 y 1.000°C , preferiblemente entre 700 y 800°C , pirolizándose el material precursor de carbono hasta carbón. A continuación, se realiza preferiblemente un tratamiento de desaglomeración, por ejemplo en un molino cónico de rotación.

La proporción de carbón mejora también la procesabilidad del polvo de LiMPO_4 obtenido con el procedimiento según la invención para electrodos de pilas mediante la modificación de las propiedades de superficie y/o mejora la conexión eléctrica en los electrodos de pila.

El procedimiento según la invención se ilustra detalladamente a continuación mediante ejemplos no limitantes y mediante ecuaciones de reacción idealizadas, así como por referencia a las figuras adjuntas. Se muestran a este respecto:

La Fig. 1 una representación esquemática de un procedimiento como es conocido por el documento DE 103 53 266;

La Fig. 2 una representación esquemática del procedimiento según la invención;

La Fig. 3 una gráfica que representa la concentración residual de litio calculada teóricamente en el agua residual dependiendo del valor de pH y la concentración residual de fosfato;

La Fig. 4 un perfil de difracción de rayos X de un Li_3PO_4 precipitado del ejemplo 1;

La Fig. 5 una fotografía de microscopio electrónico de barrido de un Li_3PO_4 precipitado del ejemplo 1;

La Fig. 6 una distribución del tamaño de partícula según granulometría láser de un Li_3PO_4 precipitado del ejemplo 1;

La Fig. 7 un perfil de difracción de rayos X del fosfato de litio y hierro obtenido hidrotérmicamente del ejemplo 3;

La Fig. 8 una distribución del tamaño de partícula según granulometría láser del fosfato de litio y hierro obtenido hidrotérmicamente del ejemplo 3;

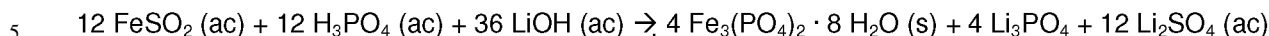
La Fig. 9 una fotografía de REM del fosfato de litio y hierro obtenido hidrotérmicamente del ejemplo 3;

La Fig. 10 una distribución del tamaño de partícula según granulometría láser del producto de precipitación antes del tratamiento hidrotérmico del ejemplo 3.

En la Fig. 1, se representa un procedimiento como es conocido en el documento DE 103 53 266. En una primera etapa, se hacen reaccionar 36 equivalentes de hidróxido de litio así como 12 equivalentes de sulfato de hierro y 12 equivalentes de ácido fosfórico en forma de sus disoluciones acuosas con fuerte acción dispersante y de molienda (R).

ES 2 339 380 T3

A este respecto, el sulfato de hierro reacciona con el ácido fosfórico según la siguiente ecuación de reacción hasta fosfato de hierro (II) octahidratado (=vivianita sintética).



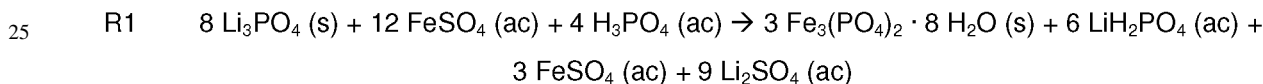
Se hace reaccionar entonces la mezcla precursora obtenida en condiciones hidrotérmicas hasta el fosfato de litio y hierro de fase pura deseado (H). La reacción se realiza según la siguiente ecuación:

10

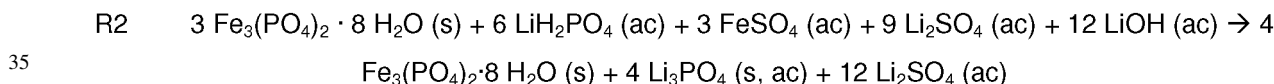


El LiFePO_4 generado puede separarse mediante filtración (F) y representa el producto final deseado. En el agua residual, permanecen 12 Li_2SO_4 , que deben procesarse o suministrarse a otra eliminación. En el curso de reacción representado en la Fig. 1, se utilizan así pues 36 equivalentes de litio, de los que un tercio (12 equivalentes) se hacen reaccionar hasta el producto final deseado LiFePO_4 y 24 equivalentes deben eliminarse como desecho en forma de Li_2SO_4 .

En la Fig. 2, se representa esquemáticamente el procedimiento según la invención. En una primera etapa, se hace reaccionar ortofosfato de litio sólido con sulfato de hierro y ácido fosfórico hasta vivianita, dihidrogenofosfato de litio, sulfato de hierro y sulfato de litio según la siguiente reacción (R1):

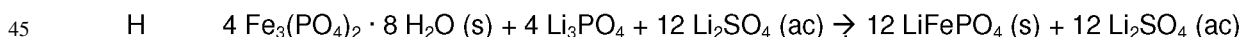


Se añade a esta suspensión entonces en la etapa R2 hidróxido de litio, con lo que el sulfato de hierro restante en la disolución precipita en forma de vivianita y el litio se transforma en el correspondiente fosfato. La reacción se realiza según la siguiente ecuación de reacción:



La mezcla obtenida en la etapa 2 corresponde a una composición como se obtiene en la reacción R1 del procedimiento según la Fig. 1.

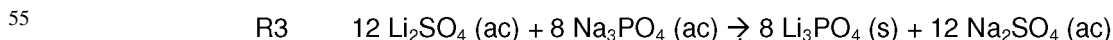
Análogamente a la etapa H de la Fig. 1, se realiza entonces una reacción hidrotérmica en la que se obtiene el fosfato de litio y hierro en forma de sólido en forma de fase lo más pura posible (H).



La reacción proporciona 12 equivalentes del fosfato de litio y hierro deseado.

Después de separar el fosfato de litio y hierro mediante filtración (F1), precipita un filtrado en el que están disueltos 12 equivalentes de Li_2SO_4 .

Mediante la adición de fosfato de sodio, precipitan los iones de litio en forma de ortofosfato de litio (R3).



El sedimento puede separarse (F2) y volver a recircularse el ortofosfato de litio a la etapa R1. En el filtrado, están contenidos todavía 12 equivalentes de Na_2SO_4 , que se eliminan en el agua residual.

En total, se añaden en el procedimiento cíclico representado en la Fig. 2 12 equivalentes de hidróxido de litio, 12 equivalentes de sulfato de hierro, 4 equivalentes de ácido fosfórico, así como 8 equivalentes de ortofosfato de sodio, y se hacen reaccionar éstos hasta 12 equivalentes de LiFePO_4 así como 12 equivalentes de Na_2SO_4 . En comparación con el procedimiento de la Fig. 1, se sustituye así pues el Li_2SO_4 contenido en el agua residual por Na_2SO_4 .

ES 2 339 380 T3

Determinación de la distribución del tamaño de partícula

Se determinan las distribuciones del tamaño de partícula para las suspensiones precursoras y el LiMPO_4 producido mediante difusión de luz usando equipos comerciales. Este procedimiento es conocido por el experto, remitiendo y refiriéndose también para ello a la divulgación de los documentos JP 2002-151082 y WO 02/083555. En los ejemplos, se determinó la distribución del tamaño de partícula con la ayuda de un equipo de medida de difracción láser (en Mastersizer S, compañía Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania) y el software del fabricante (versión 2.19) con una Malvern Small Volume Simple Dispersion Unit, DIF 2002 como unidad de medida. Se eligieron las siguientes condiciones de medida: intervalo comprimido; longitud de rayo activo 2,4 mm; intervalo de medida: 300 RF; 0,05 a 900 μm . La preparación y medida de las muestras se realizó según los datos del fabricante.

Los valores de D_{10} , valores de D_{50} , así como valores de D_{90} se refieren a la proporción en volumen de la partícula respectiva en el volumen total. Los valores de D_{10} , D_{50} y D_{90} indican así pues aquellos valores a que un 10% en volumen o un 50% en volumen o un 90% en volumen de las partículas en la muestra medida presentan un diámetro de partícula menor o igual.

Ejemplo 1

20 Precipitación de Li_3PO_4 con Na_3PO_4

Se mezcló un agua residual resultante de la fabricación de LiFePO_4 según la Fig. 1 con un contenido de litio de 8,5 g/l referido al catión con cantidades estequiométricas, así como al 10% en exceso, de una disolución saturada de Na_3PO_4 (25 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua totalmente desionizada) como agente de precipitación, para precipitar Li_3PO_4 . La cantidad de agua residual ascendió respectivamente a 50 ml, las disoluciones se combinaron rápidamente y se agitó entonces 1 hora con agitador magnético. Después de secar por succión y lavar sobre un papel de filtro, se secaron las tortas de filtrado a 60°C. Se separaron a continuación los filtrados en tres partes iguales y se ajustaron respectivamente con lejía de sosa al 50% a valores de pH elevados gradualmente, para ensayar la precipitación posterior por la elevación del pH. La Tabla 1 muestra los valores de análisis de estas disoluciones después del secado por succión sobre un filtro de membrana así como los pesos secos de las tortas de filtrado. Se recuperó por tanto hasta un 90% del litio del agua residual en forma de ortofosfato de litio. Una elevación del valor de pH no condujo en estos ensayos a una elevación perceptible del rendimiento.

TABLA 1

Valores de análisis después de precipitación con Na_3PO_4 y filtración

Disolución de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaOH	Valor de pH	Contenido de Li	Contenido de fosfato	Rendimiento de Li_3PO_4	Precipitación posterior
7,76 a 31,0 ml de VE	0 Tr.	12	0,52 g/l	4,1 g/l	2,43 g	
(Estequiométrica)	4 Tr.	13	0,53 g/l	4,2 g/l	-	
	10 Tr.	14	0,53 g/l	4,2 g/l	-	No pesable
8,53 g a 34,1 ml de VE	0 Tr.	12	0,55 g/l	6,7 g/l	2,30 g	
(10% en exceso)	4 Tr.	13	0,57 g/l	7,0 g/l	-	No pesable
	10 Tr.	14	0,58 g/l	7,1 g/l	-	No pesable
VE: agua completamente desionizada						

Precipitó igualmente Li_3PO_4 a partir de 100 ml de otra agua residual que presentaba un contenido de litio de 5,6 g/l mediante la adición estequiométrica de Na_3PO_4 . Se indican los correspondientes resultados en la Tabla 2.

ES 2 339 380 T3

TABLA 2

Valores de análisis después de precipitación con Na_2PO_4 y filtración

Disolución de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaOH	Valor de pH	Contenido de Li	Fosfato	Torta de filtrado	Precipitación posterior
10,2 g en 40,9 mol de VE	0 Tr.	12	0,57 g/l	1,5 g/l	3,26 g	
(Estequiométrico)	5 Tr.	13	0,58 g/l	1,5 g/l	-	No pesable
	15 Tr.	14	0,57 g/l	1,5 g/l	-	No pesable

Los contenidos residuales de litio y fosfato observados en el ensayo práctico se encuentran por encima de los valores de equilibrio calculados teóricos que resultan de los productos de solubilidad y constantes de protólisis de la especie implicada en el equilibrio de precipitación. Los valores calculados para la concentración de litio restante en el agua residual dependiendo del valor de pH se representan en la Fig. 3 para distintas concentraciones de fosfato. Según el perfil de difracción de rayos X representado en la Fig. 4 (XRD), el producto de precipitación está compuesto por Li_3PO_4 en fase pura. El contenido de sodio y sulfato después del lavado oscila entre 0,8 y 1,4% en peso o 1,1 y 1,5% en peso. La Fig. 5 muestra una fotografía de REM del polvo de Li_3PO_4 precipitado. Está compuesto por cristales primarios pequeños columnares que se combinan hasta partículas secundarias esféricas radiales en el intervalo de μm . Las partículas secundarias esféricas forman de nuevo aglomerados conformados irregularmente con un valor de D_{50} de 16 μm , como muestra la distribución del tamaño de partícula representada en la Fig. 6 según granulometría láser.

Ejemplo 2

Reacción de Li_3PO_4 hasta vivianita con sulfato de hierro y ácido fosfórico y agente de reducción

Se suspendieron respectivamente 3 g del polvo de ortofosfato de litio obtenido en el ejemplo 1 en una disolución de 10,8 g de sulfato de hierro (II) heptahidratado, 1,49 g de ácido fosfórico al 85% y 38,9 g de agua, y se agitó durante 1 hora en un vaso de precipitados. Se cubrió el vaso de precipitados con una lámina para reducir la entrada de aire. Se añadieron a la disolución ácida además 0, 1 ó 5% en moles de ácido sulfuroso (referido al Fe) en forma de una disolución al 5% como agente reductor. Se filtró por succión la suspensión formada inmediatamente de color azul cielo pálido por una membrana y se secó la torta de filtrado lavada durante 2 horas a 70°C. El polvo azul cielo así obtenido consiste según la XRD en vivianita sintética en fase prácticamente pura. La Tabla 3 comprende los valores de análisis del filtrado.

TABLA 3

Valores de análisis del filtrado después de la reacción de Li_3PO_4 con sulfato de Fe (II) y ácido fosfórico y filtración

Adición de H_2SO_3	Valor de pH	Contenido de Li	Fosfato	Contenido de Fe	Torta de filtrado
0	3	0,93%	2,8%	1,5%	5,123 g
1% en moles (Fe)	4	0,88%	2,7%	1,4%	5,261 g
5% en moles (Fe)	4	0,88%	2,7%	1,4%	5,340 g

Ejemplo 3

Fabricación de fosfato de litio y hierro según el proceso cíclico

Se suspenden 120 g de ortofosfato de litio en 0,8 l de agua VE en un autoclave agitado Parr con agitador de palas oblicuas, 3,8 l de volumen nominal y una unidad de regulación Parr 4842, y se gasifica con nitrógeno 5,0. A continuación, se bombean lentamente 432,17 g de sulfato de hierro (II) heptahidratado y 59,74 g de ácido fosfórico al 85%, disueltos en 2 l de agua. Se agita la suspensión a este respecto durante 1 h con el agitador de palas oblicuas y se recircula mientras tanto a un dispersor (IKA-Laborpilot UTL2000/4 con generador medio). Se añaden con dispersión constante entonces 66,48 g de hidróxido de litio monohidratado (disuelto en 0,8 l de agua).

ES 2 339 380 T3

Después de este proceso, se separa el autoclave agitado del dispersor y se cierra a presión. Se filtra por succión la proporción de suspensión encontrada todavía en el dispersor por una membrana de filtro y se lava y se usa como muestra del producto de precipitación. Para el tratamiento hidrotérmico del contenido del autoclave, se calienta el autoclave agitado durante 1,5 h a 160°C y se mantiene durante 10 h con agitación continua a esa temperatura. Después de enfriar, se filtra la suspensión blanca grisácea en un filtro a presión sobre papel y se lava hasta un valor de conductividad de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Se seca la torta de filtrado lentamente delicuescente durante una noche a 70°C en estufa a vacío y se desaglomera en un molino rotativo de laboratorio ("Fritsch Pulverisette 14") de 0,08 mm de tamiz. Según la XRD, el polvo blanco grisáceo así obtenido es trifulina en fase pura (Fig. 7). La granulometría láser (Malvern Mastersizer S, versión 2.19) proporciona una distribución del tamaño de partícula ligeramente bimodal con un valor de D_{10} referido al volumen de 0,3 μm , un valor de D_{50} de 1,8 μm y un valor de D_{90} de 4,5 μm (Fig. 8). La superficie específica según BET asciende a aproximadamente 15 m^2/g . Se reproduce una fotografía de REM del polvo de fosfato de litio y hierro obtenido en la Fig. 9.

Según la difracción de rayos X, el producto de precipitación verdoso extraído del dispersor consiste en un conglomerado de vivianita y ortofosfato de litio. La distribución del tamaño de partícula mostrada en la Fig. 10 presenta un valor de D_{10} referido al volumen de 0,4 μm , un valor de D_{50} de 5,2 μm y un valor de D_{90} de 15,9 μm .

Los valores de análisis para el filtrado separado correspondiente son 1 mg/l de Fe, 28 mg/l de fosfato y 7,1 g/l de Li. La relación de cantidad de material de fosfato/litio correspondientemente muy baja de 3:10.000 muestra que la proporción de fosfato de litio después de la reacción de precipitación se presenta mayoritariamente como sólido y no como disolución. El sólido puede hacerse reaccionar por tanto mediante calcinación en atmósfera reductora o inerte, con o sin presencia de una sustancia precursora que contiene carbono, hasta fosfato de litio y hierro en fase pura en gran medida.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de fosfatos de litio y metal de fórmula LiMPO_4 , en la que M significa al menos un metal divalente, que comprende las siguientes etapas:

- a) reacción de un fosfato de litio con al menos una sal metálica MX_n y una fuente de fosfato ácida en un disolvente polar, en la que X es un anión que forma con el metal M una sal soluble en el disolvente, y n la relación de valencia del metal M y valencia del anión X, obteniéndose una suspensión de al menos un fosfato que contiene M en el disolvente;
- b) adición de una fuente de litio básica a la suspensión obtenida en la etapa (a) del fosfato que contiene M en el disolvente, obteniéndose un producto de precipitación;
- c) reacción del producto de precipitación obtenido en (b) hasta un fosfato de litio y metal de fórmula LiMPO_4 , obteniéndose una disolución residual que contiene iones de litio;
- d) adición de una fuente de fosfato básica a la disolución residual, de modo que precipite fosfato de litio de la disolución residual;
- e) separación del compuesto de fosfato de litio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el fosfato de litio obtenido en la etapa (e) se recircula a la etapa (a).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que M es al menos un metal de transición, preferiblemente seleccionado del grupo de Fe, Mn, Co y Ni, particularmente Fe.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el fosfato de litio es ortofosfato de litio.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que X se selecciona del grupo de cloruro, nitrato y sulfato, particularmente es sulfato.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el pH de la disolución en la etapa (a) se eleva de un valor menor de 2 a un valor entre 2 y 6 y en la etapa (b) a un valor entre 6 y 8.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa (a) y/o (b) se añade un agente de reducción.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente polar es agua.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de fosfato ácida usada en la etapa (a) es un compuesto de ácido fosfórico, particularmente ácido ortofosfórico.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de litio básica usada en la etapa (b) es hidróxido de litio y/u óxido de litio.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de fosfato básica usada en la etapa (d) es un fosfato alcalino, particularmente fosfato de sodio.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que las reacciones en la etapa (a) y (b) se realizan a una temperatura entre 5 y 80°C, preferiblemente entre 15 y 50°C, con particular preferencia a temperatura ambiente.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que en las etapas (a), (b) y/o (c) se realiza un tratamiento de dispersión o molienda de la suspensión hasta que el valor de D_{90} de las partículas contenidas en la suspensión asciende a menos de 50 μm .

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el valor de D_{90} de las partículas contenidas en la suspensión asciende a menos de 25 μm , preferiblemente a menos de 20 μm , con particular preferencia a menos de 15 μm .

15. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, en el que el tratamiento de dispersión o molienda se realiza en las etapas (a) y/o (b).

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, en el que el tratamiento de dispersión o molienda en la etapa (a) se inicia antes de la adición de la sal metálica MX_n y/o en la etapa (b) antes de la adición del hidróxido de litio y se continúa hasta reacción completa del compuesto de fosfato de litio en la etapa (a) o del fosfato que contiene M en la etapa (b).

ES 2 339 380 T3

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que en las etapas (a) y/o (b) y/o (c) se añade una sustancia que contiene carbono y/o conductora eléctrica y/o un compuesto precursor de una sustancia conductora eléctrica.

5 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que la sustancia conductora eléctrica se selecciona de carbón, particularmente carbón conductor, y fibras de carbono.

10 19. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que el compuesto precursor de una sustancia conductora eléctrica es un compuesto que contiene carbono, particularmente un hidrato de carbono y con especial preferencia lactosa.

20. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que los componentes se utilizan en una relación de $\text{Li}_3\text{PO}_4 : \text{MX}_n : \text{H}_3\text{PO}_4$ de aproximadamente 8 : 12 : 4.

15 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa (b) la fuente de litio básica se añade en una cantidad de aproximadamente 12 equivalentes.

22. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que las etapas (a) y/o (b) y/o (c) se llevan a cabo en atmósfera de gas inerte.

20 23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 22, en el que el tratamiento de dispersión o molienda de la suspensión se realiza con un dispersor (con o sin rotor de bomba), un agitador Ultraturax®, un molino, un mezclador intensivo, una bomba centrífuga, un mezclador en línea, una boquilla mezcladora o un aparato de ultrasonidos.

25 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de precipitación suspendido de la etapa (b) se separa en la etapa (c), dado el caso se lava y se seca, y se hace reaccionar entonces mediante calcinación en condiciones inertes o reductoras hasta fosfato de litio y metal.

30 25. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 23, en el que el producto de precipitación suspendido de la etapa (b) se hace reaccionar directamente en la etapa (c) en condiciones hidrotérmicas hasta fosfato de litio y metal.

26. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que en la etapa (c) la reacción en condiciones hidrotérmicas se lleva a cabo a temperaturas entre 100 y 250°C, particularmente entre 100 y 180°C, y a una presión entre 100 y 4.000 kPa, particularmente 100 y 1.000 kPa de presión de vapor.

35 27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 24 a 26, en el que el producto de precipitación o fosfato de litio y metal separado y dado el caso lavado en la etapa (c), preferiblemente antes de una etapa de secado, se combina con un compuesto precursor que contiene carbono, preferiblemente un hidrato de carbono, con particular preferencia lactosa, se seca a una temperatura de 50 a 500°C y se calcina a una temperatura de 500 a 1.000°C, particularmente entre 700 y 800°C, en condiciones inertes o reductoras.

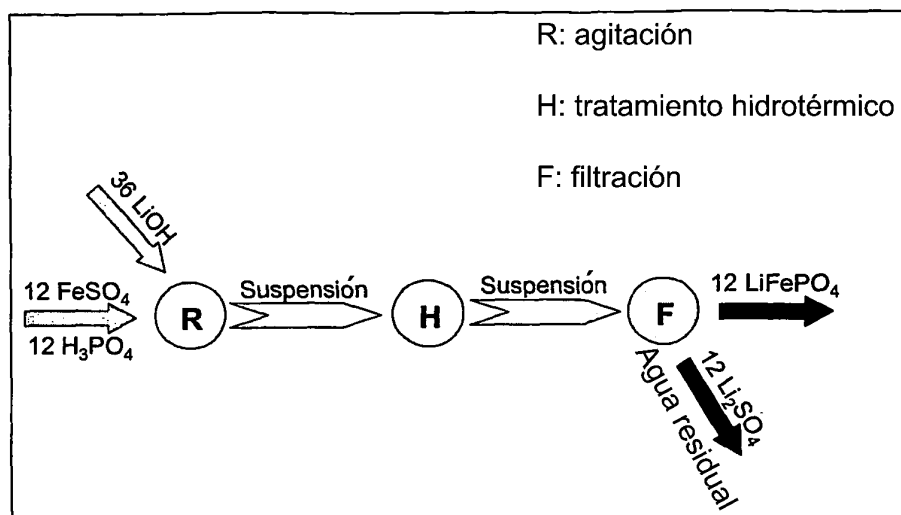


Fig. 1

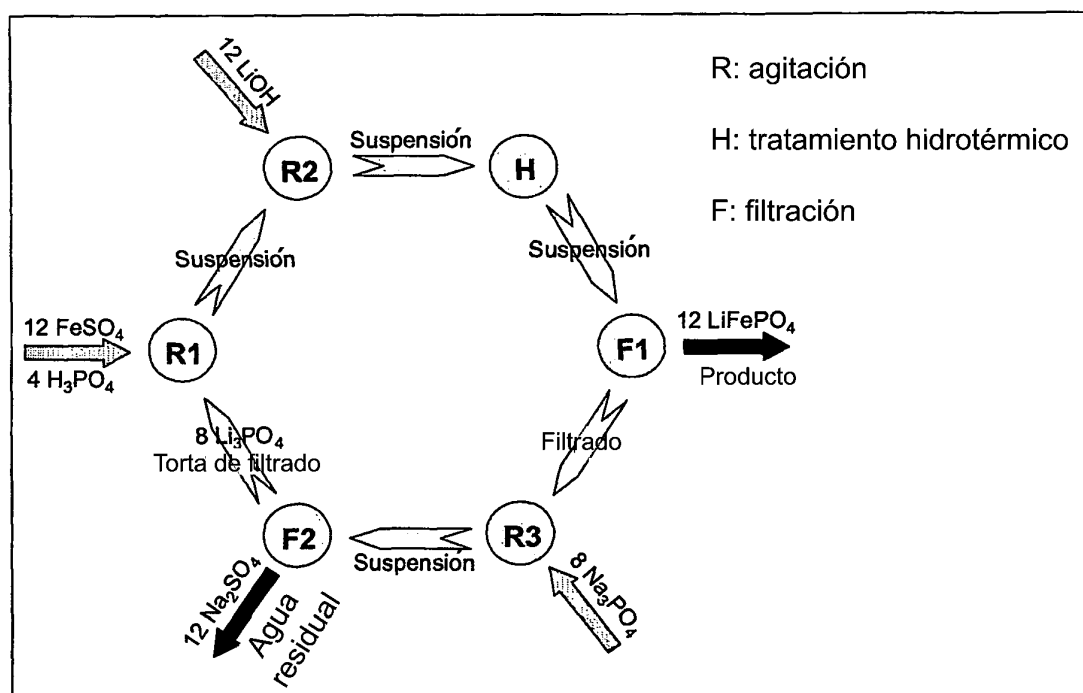


Fig. 2

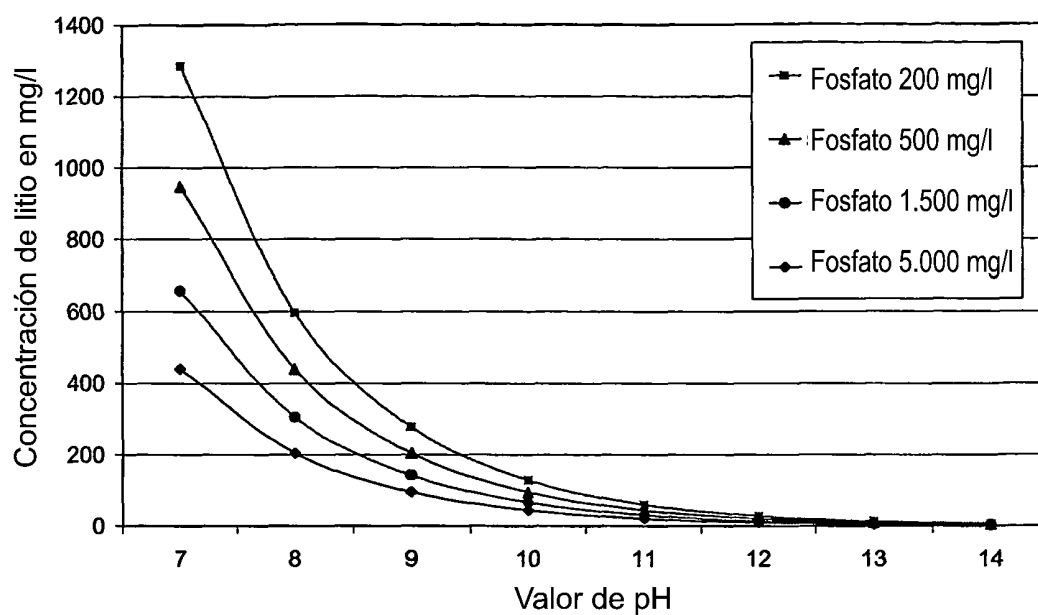


Fig. 3

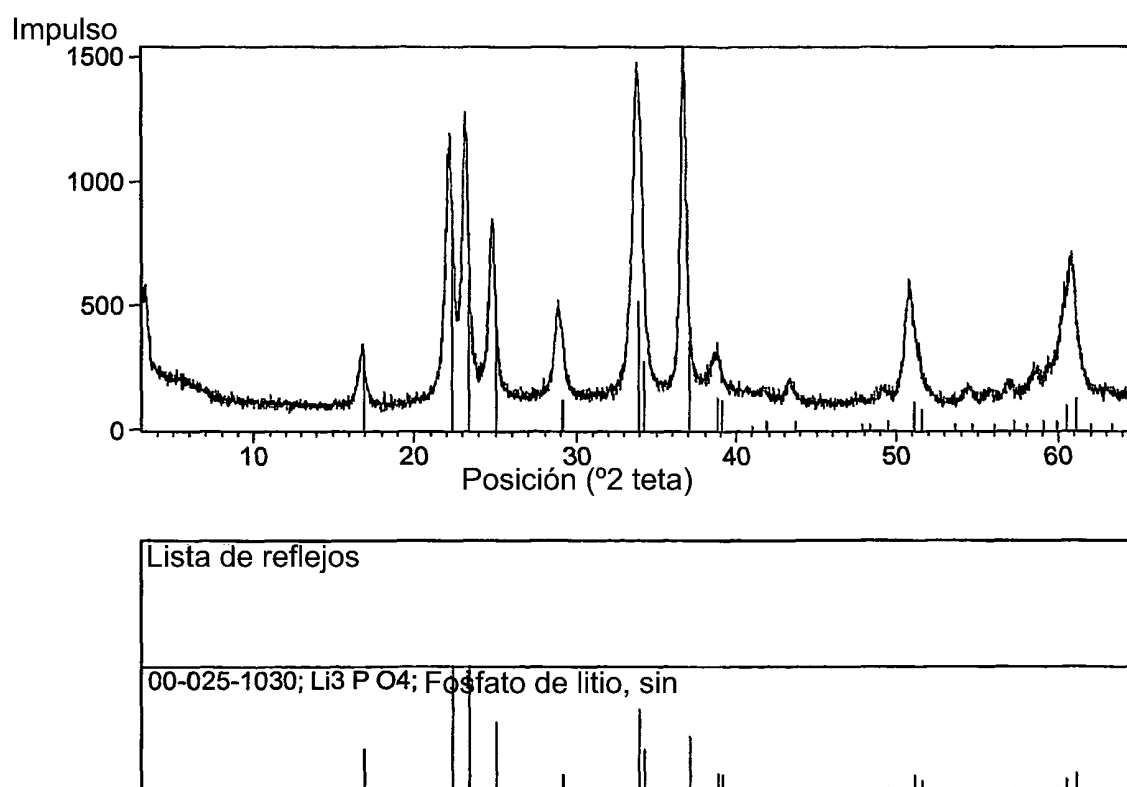


Fig. 4

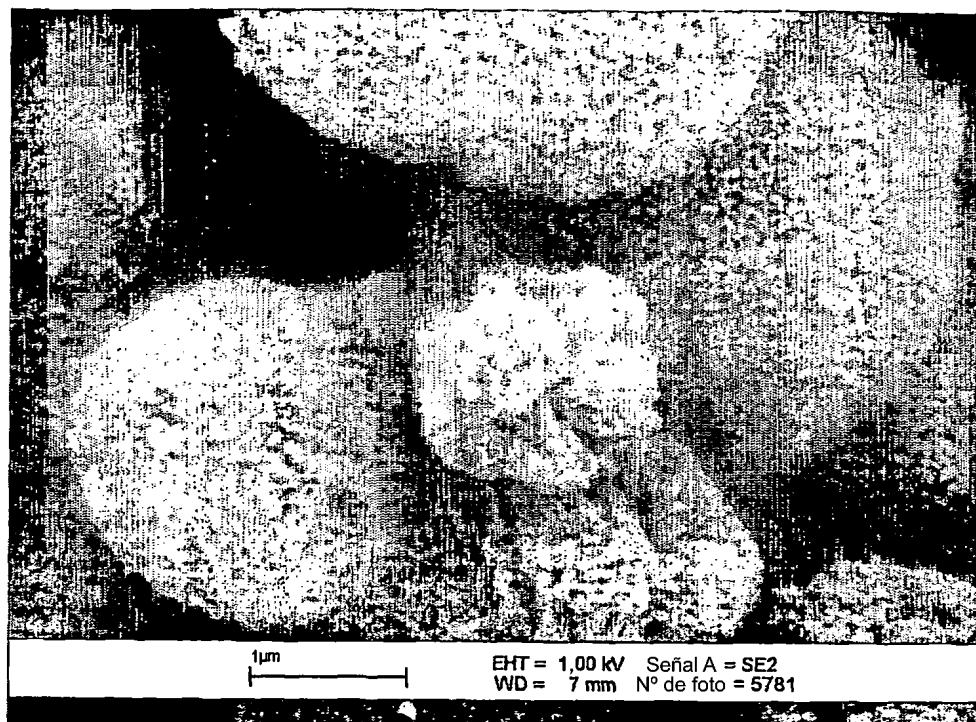


Fig. 5

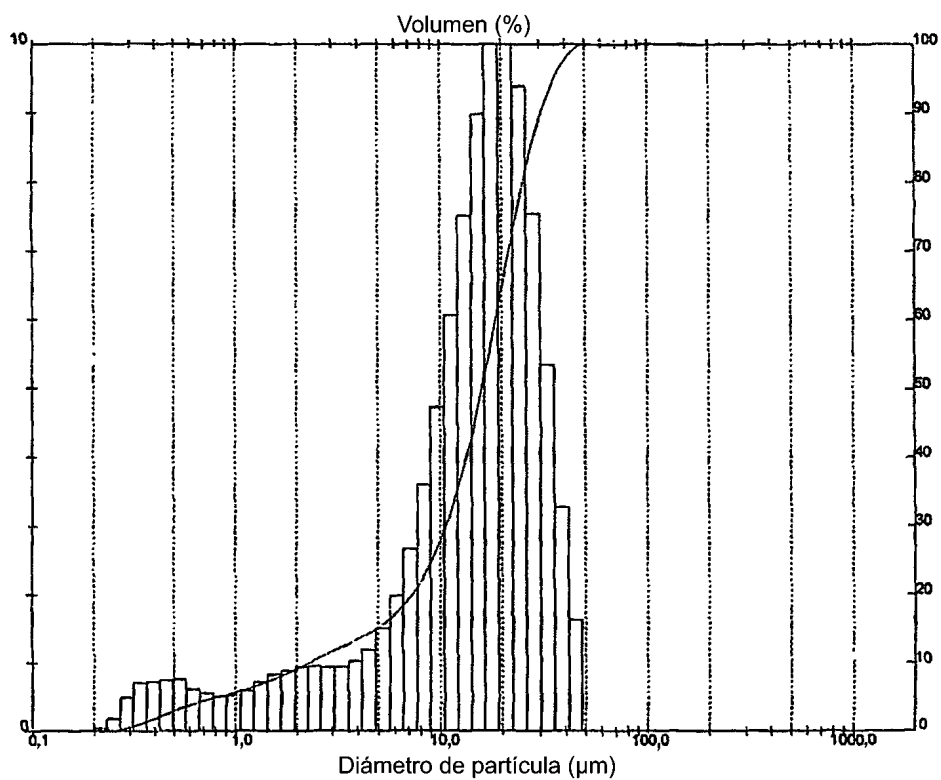


Fig. 6

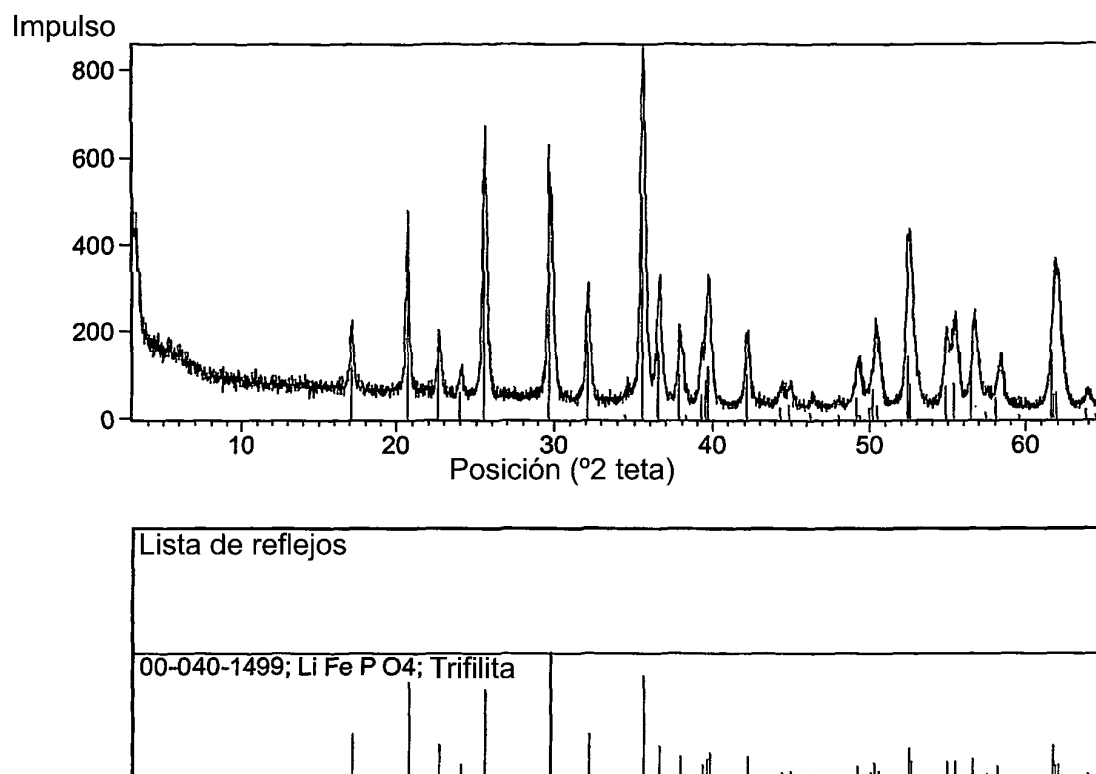


Fig. 7

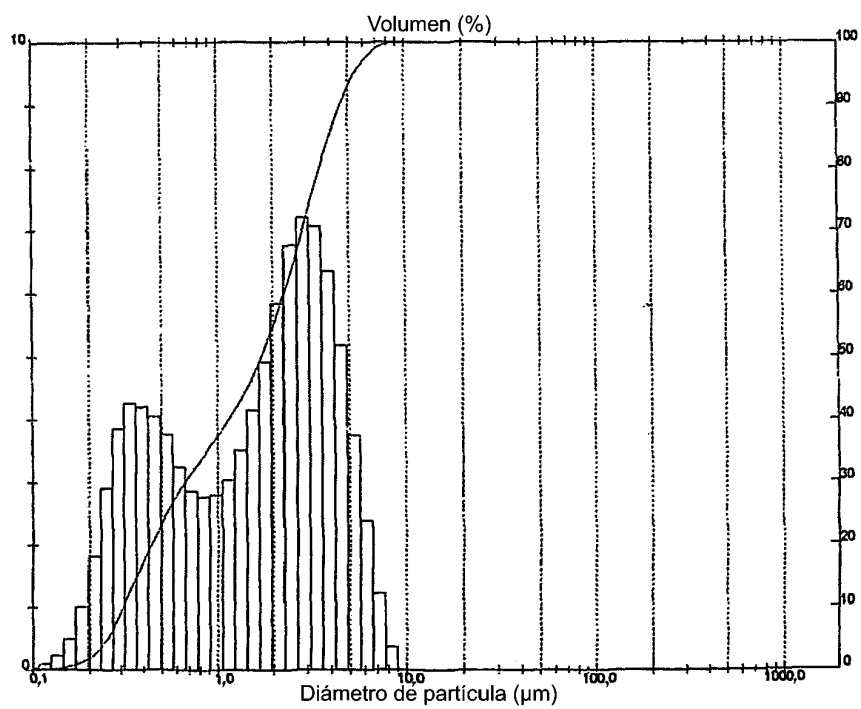


Fig. 8

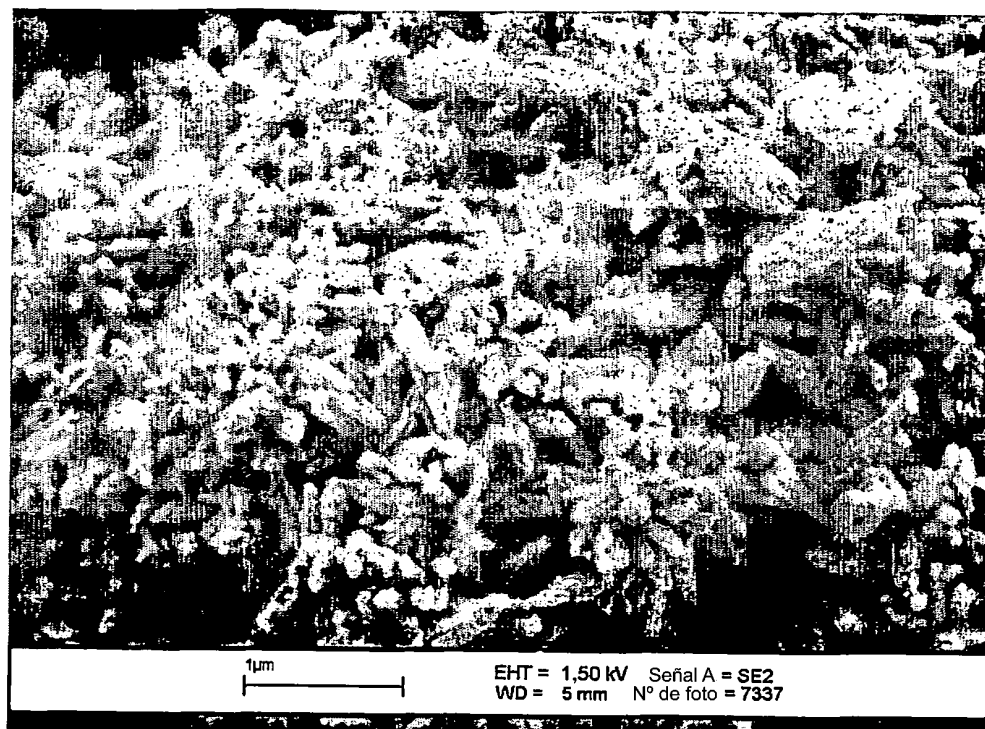


Fig. 9

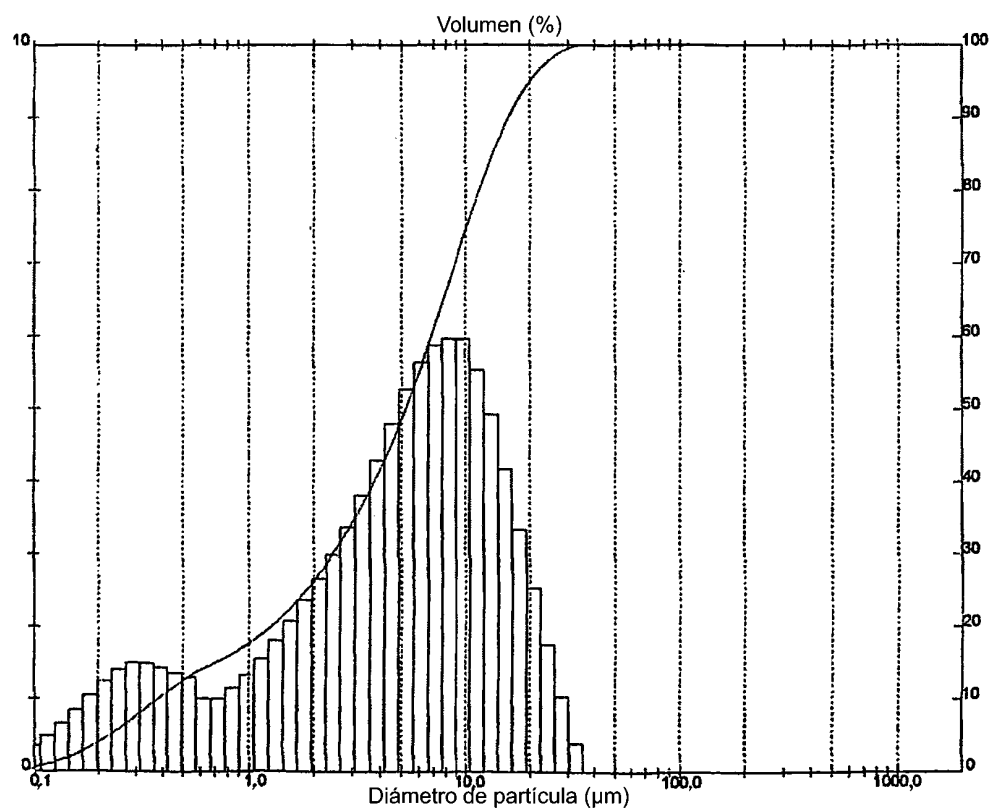


Fig. 10