

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 682**

51 Int. Cl.:

C02F 1/461	(2013.01)	C25B 9/23	(2011.01)	C02F 103/16	(2006.01)
B01D 61/42	(2006.01)	C25B 11/00	(2011.01)		
B01D 69/06	(2006.01)	C01D 15/08	(2006.01)		
B01D 71/02	(2006.01)	C22B 3/22	(2006.01)		
C01D 15/02	(2006.01)	C25B 13/05	(2011.01)		
C02F 1/469	(2013.01)	C02F 1/38	(2013.01)		
C22B 26/12	(2006.01)	C02F 1/44	(2013.01)		
C25B 1/04	(2011.01)	C02F 1/52	(2013.01)		
C25B 1/16	(2006.01)	C02F 101/10	(2006.01)		
C25B 9/19	(2011.01)	C02F 103/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2022** **E 22195067 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025** **EP 4335828**

54 Título: **Preparación de hidrógeno e hidróxido de litio en un entorno de carácter básico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2025

73 Titular/es:
EVONIK OPERATIONS GMBH (100.00%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
HYING, CHRISTIAN;
GORMAN, ELISABETH;
STENNER, PATRIK;
JURETZKA, SABRINA;
STADTMÜLLER, TOBIAS;
ARNDT, SEBASTIAN;
LÖFFLER, FRANK;
KLINK-TRAN, HUONG;
ANTONI, JESSICA;
DECKER NICOLE y
DAHLHUES, MEIKE

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 029 682 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

Preparación de hidrógeno e hidróxido de litio en un entorno de carácter básico

- 5 El litio (Li) se requiere ineludiblemente para la fabricación de baterías de iones de litio (LIB, por sus siglas en alemán). Debido a su alta reactividad, el litio no se presenta en la naturaleza como sustancia pura, sino siempre en forma ligada. Como materia prima para la fabricación de LIB se utiliza, por norma general, litio en forma de hidróxido de litio (LiOH) o de carbonato de litio (Li₂CO₃).
- 10 En la mayoría de los depósitos naturales, el Li está presente en forma de óxido de litio (Li₂O) o de sales como sulfato de litio (Li₂SO₄) o cloruro de litio (LiCl). El óxido de litio es un componente de minerales tales como la pegmatita, mientras que el sulfato de litio y el cloruro de litio se disuelven en las lejías de los lagos de sal de Li. En el transcurso de la explotación minera, el compuesto de litio extraído se convierte en carbonato de litio (Li₂CO₃). En una etapa posterior del proceso, el carbonato de litio se puede convertir en hidróxido de litio utilizando cal viva o hidróxido de calcio. La obtención de Li y su conversión a LiOH se describe en:
- 15 Wietelmann, U. y Steinbild, M. (2014). Lithium and Lithium Compounds. En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Ed.). DOI: 10.1002/14356007.A15_393.pub2
- 20 Se conocen ricos yacimientos de Li, pero la producción de LiOH a partir de los compuestos de Li allí presentes requiere un gran consumo de energía y de aguas residuales. Además de ello, existe una necesidad estratégica de ser independiente de los propietarios de los yacimientos.
- 25 Una solución a este problema podría ser procesar materialmente las LIB usadas, de modo que el litio que contienen pueda reutilizarse como materia prima para baterías nuevas.
- Los procesos de reciclaje de LIB ya se han desarrollado hasta su madurez técnica en el pasado, pero la mayoría de las veces con el objetivo de aprovechar los metales Fe, Ni, Mn, Co, Mg y Al, contenidos en ellas. El metal alcalino Li no se recuperó por norma general, porque no es fácil separarlo de los desechos de baterías debido a su alta reactividad y estaba disponible en cantidades suficientes a bajo costo en yacimientos naturales. Durante mucho tiempo, la obtención de Li de LIB usadas parecía sencillamente no rentable.
- 30 Mientras tanto, la presión social y económica para recuperar el litio de LIB usadas ha aumentado. El éxito de este proyecto presupone que el Li reciclado pueda ofrecerse en una calidad que sea aceptable para los productores de LIB, de modo que los procesos de producción de LIB a partir de Li reciclado no difieran de los del Li nuevo obtenido por medio de minería. Por supuesto, la calidad de la batería no debe verse afectada. Por lo tanto, el Li reciclado, especialmente en forma de LiOH, debe cumplir especificaciones muy exigentes en cuanto a su pureza. Además, el procedimiento de recuperación de Li de las baterías usadas debe ser lo más eficiente energéticamente posible. Asimismo, el procedimiento debería consumir poca agua.
- 35 Se han recopilado procedimientos conocidos para recuperar litio de baterías usadas:
- Pankaj K. Choubey et al.: Advance review on the exploitation of the prominent energystorage element Lithium. Parte II: From sea water and spent lithium ion batteries (LIBs), Minerals Engineering, Volumen 110, 2017, Páginas 104121
- 40 DOI: 10.1016/j.mineng. 2017.04.008.
- 45 Una tecnología que en el artículo de revisión mencionado anteriormente sólo se menciona de pasada como "LISM" es la electrolisis de aguas que contienen Li en presencia de las denominadas membranas LiSiCon.
- 50 LiSiCon significa Conductor Super-Iónico de Litio. En este caso, se trata de una clase de material cerámico (vítreo) inorgánico que es eléctricamente aislante, pero al mismo tiempo presenta una conductividad intrínseca para los iones de Li. El mecanismo de transporte de Li se basa en la estructura cristalina del material. Los iones de Li - en pocas palabras - pasan a través de los cristales. Materiales de LiSiCon disponibles comercialmente son, entre otros, fosfato de litio, aluminio y titanio (LATP), fosfato de litio, aluminio, titanio y silicio (LATSP), fosfato de litio, aluminio y germanio (LAGP) y óxido de litio, lantano y titanio (LLTO). Estos materiales se desarrollaron originalmente como electrolitos de cuerpo sólido para LIB. Una descripción general de los mecanismos de transporte de LiSiCons, su estructura cristalina y producción se proporciona en:
- 55 Palakkathodi Kammampata et al.: Cruising in ceramics-discovering new structures for all-solid-state batteries-fundamentals, materials, and performances. Ionics 24, 639-660 (2018) DOI: 10.1007/s11581-017-2372-7
- 60 Yedukondalu Meesala et al.: Recent Advancements in Li-Ion Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries. ACS Energy Lett. 2017, 2, 12, 2734-2751
- 65

DOI: 10.1021/acseenergylett.7b00849

Estequiometrías de LiSiCon especiales se describen por:

- 5 Sofia Saffirio et al. $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.4}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ promising NASICON-structured glass-ceramic electrolyte for all-solid-state Li-based batteries: Unravelling the effect of diboron trioxide, Journal of the European Ceramic Society, Volume 42, Número 3, 2022, Páginas 1023-1032 DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.014
- 10 Eongyu Yi et al. Materials that can replace liquid electrolytes in Li batteries: Superionic conductivities in $\text{Li}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12}$. Processing combustion synthesized nanopowders to free standing thin films. Journal of Power Sources, Volumen 269, 2014, Páginas 577-588, DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.07.029.
- 15 Debido a su conductividad selectiva para los iones de Li, los materiales de LiSiCon se pueden utilizar como membranas para separar el Li de mezclas que contienen Li. El Li debe estar presente en la mezcla en forma iónica, por ejemplo, como una sal de Li disuelta en agua. Se requiere una tensión eléctrica como fuerza impulsora para transportar los iones de Li a través de la membrana de LiSiCon. Para ello se construye una celda electroquímica que comprende dos electrodos y una membrana de LiSiCon, que divide la celda en dos
- 20 compartimientos. En cada uno de los compartimientos se encuentra un electrodo. Dependiendo de la polaridad del electrodo contenido en el compartimiento, los compartimientos se denominan anódicos o catódicos. Se aplica una tensión eléctrica a los electrodos y el agua que contiene Li se introduce en el compartimiento aniónico. El compartimiento catódico se llena de agua. La membrana pasa los cationes de Li al cátodo. Por lo tanto, el agua en el compartimiento catódico se enriquece con Li, mientras que el agua en el lado anódico se empobrece en Li.
- 25 Un proceso de este tipo se denomina electrolisis de membrana.
- Procedimientos electrolíticos de membrana para la obtención de litio con ayuda de membranas de LiSiCon ya están descritos en el estado de la técnica.
- 30 Así, Zhen Li et al. describen un procedimiento en el que se utiliza como materia prima el agua del Mar Rojo, que tiene un bajo contenido de litio:
- Zhen Li et al.: Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining. Energy Environ. Sci., 2021, 14, 3152 DOI: 10.1039/d1ee00354b
- 35 El grupo de trabajo dirigido por Zhen Li utiliza LLTO como membrana. El producto objetivo separado es fosfato de litio (Li_3PO_4), que puede entra en consideración para la producción de baterías de fosfato de hierro y litio (LFP). El LIB con otro material de cátodo tal como, por ejemplo, níquel-manganeso-cobalto (NMC) u óxido de litio-manganeso (NMO), no se puede producir con ello directamente.
- 40 Con ayuda de la energía solar, una membrana de LAGP y una lámina de cobre, Yang et al. quieren extraer litio metálico directamente del agua de mar:
- Sixie Yang et al.: Lithium Metal Extraction from Seawater. Joule, Volumen 2, Número 9, 2018, Páginas 1648-1651, DOI 10.1016/j.joule.2018.07.006.
- 45 El documento US 2016/0201163 A1 describe la separación de iones de Li de una salmuera tal como agua de mar, con ayuda de membranas de LiSiCon. Como materiales de membrana se proponen, en concreto, Li_3N , $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ y $\text{La}_x\text{Li}_y\text{TiO}_2$, $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti, Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. El producto objetivo es carbonato de litio (Li_2CO_3).
- 50 El documento WO 2019055730 A1 trata también de la separación de litio con ayuda de membranas de LiSiCon. En concreto se mencionan LLTO o LAGP o LATP. El material de LiSiCon se puede aplicar a una estructura de soporte. La naturaleza química de la estructura de soporte no se describe en detalle. Tampoco se describe cómo debe aplicarse LiSiCon a la estructura de soporte. El producto objetivo separado son los iones de Li.
- 55 A partir del documento US9222148B2 se sabe cómo separar el hidróxido de litio mediante electrolisis de membrana en una membrana de LiSiCon y acto seguido precipitar el hidrato de hidróxido de litio.
- 60 Junto al uso de membranas cerámicas de LiSiCon, también se conocen procedimientos electrolíticos para la separación de litio, que trabajan con membranas de intercambio de iones orgánicos.
- Así, el documento EP 3805428 A1 describe la producción electrolítica de hidróxido de litio. Junto a la electrolisis, se realiza una reacción electroquímica del litio para dar hidróxido de litio. Para la obtención de los eductos necesarios, el agua se disocia simultáneamente de forma electroquímica. Para ello se utiliza una celda bipolar de tres cámaras con una membrana de intercambio iónico. Se utilizan las membranas de intercambio iónico comerciales Asahi® AVV, Nation® 902, Fumatech® FAB, Fumatech® FKB y Neosepta® CMB. La naturaleza química
- 65

de estas membranas de intercambio iónico no se da a conocer en el documento EP 3805428 A1, pero es muy probable que se trate de materiales de membrana orgánicos. La celda de tres cámaras trabaja en un entorno de carácter ácido. Como alimentación se emplea agua que contiene sales de Li tales como, en particular, sulfato de litio (Li_2SO_4) o cloruro de litio (LiCl).

A partir del documento US2012/103826 se conoce un procedimiento alternativo para la producción de hidróxido de litio.

En el documento US 10036094 B2 se describe una producción electrodialítica/electrolítica de dos etapas de hidróxido de litio a partir de sulfato de litio acuoso y/o bisulfato de litio con disociación simultánea de agua. En una primera etapa se emplea una celda electroquímica con dos compartimientos, en la segunda etapa una celda de tres cámaras. El pH en la celda de tres cámaras puede reinar un pH de 8 a 10. Las células están equipadas con membranas de intercambio iónico. No se proporciona la composición química de las membranas. Se mencionan las siguientes membranas comerciales: Fumatech® FAB, Astom® ACM, Asahi® MV, Nation® 324 o Astom® AHA.

Una desventaja fundamental de las membranas poliméricas es su permeabilidad al agua. Con ello se diluye el anolito con agua del catolito. Además, las membranas de intercambio iónico orgánicas son menos selectivas en cuanto a iones que los materiales inorgánicos de LiSiCon: permiten el paso no solo de Li^+ , sino también de Na^+ , de modo que la pureza del producto objetivo se ve afectada tan pronto como en la alimentación se encuentre también Na. Junto a la pureza del producto objetivo, también se ve afectada la eficiencia energética del proceso: durante la electrolisis con membranas no selectivas de iones, la valiosa energía eléctrica también se utiliza para transportar Na^+ no deseado al segundo compartimiento. Una vez en el segundo compartimiento, el Na^+ también se convierte en subproductos indeseables a través de procesos electroquímicos no deseados. En relación con el rendimiento del producto objetivo Li, la eficiencia energética del proceso es limitada. Por último, estas membranas son sensibles a la presencia de cationes divalentes tales como, p. ej., Mg^{2+} y Ca^{2+} . Estos cationes envenenan la membrana con el tiempo, por lo que la vida útil de las membranas de intercambio iónico orgánico es limitada.

Los materiales de (vitro)cerámica LiSiCon prometen una mejor selectividad de iones. Sin embargo, un problema muy relevante para la práctica industrial sigue siendo la estabilidad de la membrana de LiSiCon frente a las impurezas. Así, las aguas que contienen Li^+ que surgen durante el procesamiento de las LIB usadas contienen otros cationes tales como, en particular, Na^+ y K^+ que causan daños duraderos al material de LiSiCon: estos cationes ocupan aparentemente de forma permanente los puntos defectuosos en la estructura cristalina, de modo que el transporte de los cationes Li^+ a través de la membrana prácticamente ya no es posible. La vida útil de la celda electroquímica habrá entonces expirado. Debido a que el material de LiSiCon es muy caro, reciclar Li a partir de LIB no es rentable si la vida útil de la membrana es corta. También la salmuera de los lagos salados de Li también contiene por naturaleza mucho sodio y, por lo tanto, no puede liberarse en las membranas de LiSiCon conocidas. Por lo tanto, el litio de los lagos salados continúa separándose térmicamente en un proceso que consume gran cantidad de energía y/o se disuelve y recristaliza gradualmente utilizando grandes cantidades de agua. El agua se evapora en este caso por la radiación solar; sin embargo, el agua para disolver LiCl es escasa en los desiertos de América del Sur. Así, este camino conduce allí a grandes problemas.

Otro problema práctico es la alta resistencia eléctrica específica del material de LiSiCon. Con ello, la celda electroquímica obtiene una alta resistencia interna en OHM, de modo que el procedimiento requiere una energía eléctrica correspondientemente alta. Para reducir esto, teóricamente se puede adelgazar la membrana. Sin embargo, debido al reducido espesor del material, en entornos agresivos alcanza entonces de nuevo sólo una corta vida útil.

Después de todo lo anterior, la presente invención tiene por misión indicar un procedimiento para la producción electroquímica de LiOH a partir de agua que contiene Li^+ con ayuda de una membrana de LiSiCon, que también puede funcionar de forma rentable a escala industrial. En particular, el procedimiento debe tener una alta eficiencia energética y lograr una larga vida útil de la membrana incluso si la alimentación utilizada contiene impurezas que son dañinas para los materiales de LiSiCon.

Este problema se resuelve mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

Un primer objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la producción de hidrógeno e hidróxido de litio con las siguientes etapas:

- a) proporcionar una alimentación que contiene al menos agua, cationes de Li, aniones así como impurezas, en donde la concentración de cationes de Li en la alimentación C_F es al menos 200 ppm en peso o entre 500 ppm en peso y 140000 ppm en peso, en cada caso basado en el peso total de la alimentación, en donde el valor del pH de la alimentación, medido a 25 °C por medio de un electrodo de vidrio está entre 2 y 9;

b) proporcionar un medio de trabajo pobre que contenga agua e hidróxido de litio disuelto en ella, en donde la concentración de hidróxido de litio en el medio de trabajo pobre C_{M0} es al menos 50 ppm en peso basado en el peso total del medio de trabajo pobre;

5 c) proporcionar un compuesto de carácter básico;

d) proporcionar al menos una celda electroquímica, presentando la celda electroquímica las siguientes características:

10 i. la celda electroquímica comprende un primer compartimiento en el que está dispuesto un ánodo;

ii. la celda electroquímica comprende un segundo compartimiento en el que está dispuesto un cátodo;

15 iii. la celda electroquímica comprende una membrana que separa el primer compartimiento del segundo compartimiento, presentando la membrana la superficie A;

iv. La membrana contiene un material inorgánico que tiene conductividad para los iones de Li y que es aislante eléctrico;

20 e) proporcionar al menos una fuente de tensión eléctrica que esté conectada al ánodo a través de una primera línea eléctrica y al cátodo a través de una segunda línea eléctrica;

f) dosificar el compuesto de carácter básico a la alimentación de manera que se obtenga un fluido intermedio, siendo el valor del pH del fluido intermedio medido mediante un electrodo de vidrio a 25 °C entre 9 y 13,

25 g) cargar el primer compartimiento con el fluido intermedio;

h) cargar el segundo compartimiento con el medio de trabajo pobre;

30 i) aplicar a la celda electroquímica una tensión eléctrica U obtenida de la fuente de tensión eléctrica de tal manera que entre el ánodo y el cátodo circule una corriente eléctrica I, siendo el cociente Q de la intensidad de corriente de la corriente eléctrica I y la superficie A de la membrana entre 100 A/m² y 500 A/m² o entre 150 A/m² y 350 A/m²;

35 j) retirar aguas residuales que contienen al menos agua, sales de Li disueltas en ellas, oxígeno, así como impurezas del primer compartimiento, en donde la concentración de iones de Li en las aguas residuales C_w basado en el peso total de las aguas residuales es menor que la concentración de iones de Li en la alimentación C_F ;

40 k) retirar un medio de trabajo rico que contiene agua e hidróxido de litio, así como hidrógeno del segundo compartimiento, en donde la concentración de hidróxido de litio en el medio de trabajo rico C_{M1} basado en el peso total del medio de trabajo rico es mayor que la concentración de hidróxido de litio en el medio de trabajo pobre C_{M0} .

45 Un aspecto particular del procedimiento según la invención es que en la celda el litio se separa al mismo tiempo selectivamente a través de las membranas y tiene lugar una electrolisis del agua. En la electrolisis del agua, el agua (H₂O) se separa electroquímicamente en H₂ y O₂. En el cátodo se forman OH⁻ e hidrógeno. Sin embargo, los aniones OH⁻ no pueden superar la membrana de LiSiCon y se combinan con los cationes de Li⁺ que llegan al compartimiento catódico para formar hidróxido de litio LiOH. En el ánodo se forman oxígeno y H⁺.

50 Cuando la separación por membrana de Li⁺ y la electrolisis del agua se realizan simultáneamente en la celda electroquímica con membrana de LiSiCon, se producen, por consiguiente, directamente hidróxido de litio LiOH e hidrógeno molecular H₂. LiOH se disuelve en agua, al igual que el H₂ en una pequeña medida, pero la mayor parte se expulsa en forma de gas. El agua con el LiOH así como el H₂ disuelto y gaseoso se eliminan del compartimiento catódico de la celda. El LiOH se separa del agua. De esta manera se puede obtener LiOH, que - gracias a la migración selectiva de iones de litio a través de la membrana - posee una pureza correspondiente - y se puede utilizar en la producción de baterías.

60 El hidrógeno producido al mismo tiempo se puede capturar y emplear en la economía del hidrógeno. Si la celda electroquímica funciona con electricidad verde, el procedimiento también deja una pequeña huella de CO₂.

Como alimentación para la separación combinada de Li y la electrolisis del agua, se requiere agua que contenga cationes de Li⁺. Este agua se produce en el transcurso del procesamiento de LIB usadas o se utiliza una salmuera de Li de un yacimiento natural.

65

Un aspecto esencial del procedimiento según la invención consiste en que el proceso electroquímico se lleva a cabo en un entorno de carácter básico, más precisamente a pH 9 a 13. Esto permite una electrolisis eficiente del agua, que de nuevo es la premisa para la producción directa de LiOH. Además, los primeros ensayos a largo plazo apuntan a que los materiales de LiSiCon presentan una vida útil particularmente larga en este intervalo de pH - incluso con altas densidades de corriente.

Un valor del pH entre 9 y 13 prevalece preferiblemente tanto en el primer compartimiento como en el segundo compartimiento. El valor del pH puede ser el mismo o diferente en ambas celdas, siempre que el valor respectivo esté entre 9 y 13. Al considerar las reacciones de semicelda de la descomposición del agua, resulta que la combinación de una celda de anolito hecha funcionar con una alimentación de carácter ácido y una celda de catolito hecha funcionar con un medio de trabajo de carácter básico requiere una tensión más alta para la descomposición del agua que la combinación de dos semiceldas, cada una con una alimentación de carácter básico. Por consiguiente, un valor del pH de carácter básico en ambas semiceldas (compartimientos) es especialmente ventajoso, ya que para los mismos procesos se requiere una tensión más baja. En comparación con un proceso en el que en el compartimiento anolítico está presente un pH ácido, mientras que en el compartimiento catódico reina un pH básico, el ahorro de energía debido a la tensión reducida en un proceso de carácter básico en ambos compartimientos está en el intervalo de aprox. 5 a 15 %, dependiendo del nivel de tensión elegido para el proceso de membrana.

Dado que las corrientes de material valioso que contienen litio procedentes del reciclaje de baterías o del agua de mar, por norma general, no son la mayoría de las veces de carácter básico sino que tienden a ser ácidas (pH 4 a 9), según la invención el valor del pH se ajusta añadiendo un compuesto de carácter básico a la alimentación. Sólo el fluido intermedio así obtenido con el valor del pH deseado de 9 a 13 se introduce en la célula. Los valores de pH se dan para temperaturas de 25 °C. La medición del pH tiene lugar mediante un electrodo de vidrio, que se calibra con un líquido de prueba disponible comercialmente.

Según la invención, el compartimiento catódico se carga con un medio de trabajo. En este caso se trata de agua con diferentes concentraciones de LiOH. En la entrada al segundo compartimiento, la concentración c_{M0} de LiOH es al menos 50 ppm en peso. En la salida, la concentración c_{M1} de LiOH es mucho mayor. Por lo tanto, la entrada se denomina "*medio de trabajo pobre*", mientras que la salida se denomina "*medio de trabajo rico*". Los atributos pobre y rico se refieren al contenido de LiOH. El límite inferior de LiOH en el medio de trabajo pobre $c_{M0} > 50$ ppm en peso debe mantenerse para que el proceso pueda comenzar con una baja resistencia eléctrica en el medio de trabajo: se ha demostrado que la producción deseada de LiOH y H_2 se consigue mucho peor si el segundo compartimiento se carga con agua libre de LiOH. No existe un límite superior concreto para la concentración de LiOH en el medio de trabajo pobre. Sin embargo, debe cumplirse $c_{M0} < c_{M1}$, de lo contrario el proceso no producirá LiOH. Las 50 ppm en peso de LiOH corresponden a 15 ppm en peso de litio.

Otro aspecto esencial del procedimiento según la invención es la alta densidad de corriente con la que se hace funcionar. En concreto, la densidad de corriente, es decir, el cociente Q de la intensidad de la corriente eléctrica I y la superficie A de la membrana, está comprendida entre 100 A/m² y 500 A/m² o, preferiblemente, entre 150 A/m² y 350 A/m². Estas elevadas densidades de corriente permiten, por una parte, una alta eficiencia de corriente pero, por otro lado, requieren una buena estabilidad del material de la membrana en condiciones adversas. Por lo tanto, se elige un material inorgánico como material de la membrana, que es aislante eléctrico por un lado y puede conducir iones de litio por otro. Ejemplos de un material de la membrana adecuado son los LiSiCons de (vitro)cerámica.

Como compuesto de carácter básico utilizado para ajustar el valor del pH del fluido intermedio, se utiliza preferiblemente una de las siguientes sustancias o mezclas de las mismas: hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de amonio (NH_4OH). Estas sustancias se utilizan preferiblemente como soluciones acuosas, por ejemplo, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de litio o agua amoniacal. Estas soluciones acuosas son fáciles de dosificar. La potasa cáustica y la lejía de sosa son relativamente económicos. El hidróxido de litio se produce preferiblemente en el propio proceso.

De manera muy particularmente preferida, se emplea $Ca(OH)_2$ como compuesto de carácter básico. En particular, el hidróxido de calcio se utiliza en su forma hidratada, es decir, como cal apagada. La cal apagada se consigue fácilmente. En comparación con la potasa cáustica y la lejía de sosa, la cal apagada tiene la ventaja de que apenas contiene K y Na. En consecuencia, el fluido intermedio no se contamina con los venenos de membrana K^+ y Na^+ .

Lo óptimo es dosificar el compuesto de carácter básico en la alimentación de tal forma que el valor del pH del fluido intermedio medido a 25 °C mediante un electrodo de vidrio esté entre 9 y 12. En esta ventana de pH, la disociación del agua funciona bastante bien y la membrana no es atacada. El electrodo de vidrio para determinar el valor del pH debe calibrarse como de costumbre con un líquido de prueba definido.

La celda electroquímica también puede funcionar a temperaturas distintas de 25 °C. No es necesario ajustar el valor del pH: el fluido intermedio debería presentar un valor del pH a la temperatura de la celda que corresponda a un pH de 9 a 12 a 25 °C. La temperatura de la celda puede ser de 20 °C a 70 °C.

5 La adición del compuesto de carácter básico tiene, además, la ventaja de que los iones no deseados contenidos en la alimentación quedan ligados. Con ello se protege a la membrana y se mejora la pureza del producto. En particular, gracias a la adición del compuesto de carácter básico, es posible procesar una alimentación que contenga uno o más de los siguientes aniones: sulfato, carbonato, hidróxido, cloruro, fluoruro.

10 En el caso de esta lista se incluye que en soluciones acuosas los aniones se encuentren en equilibrio con los iones protonados correspondientes. Las concentraciones exactas dependen en este caso del valor del pH exacto de la solución respectiva y se pueden calcular con ayuda de las constantes de ácido y base correspondientes. El cálculo se representa en:

15 Ruland (ed.) et al: Analytik: Daten, Formeln, Übungsaufgaben. Edición 109, 2019, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG páginas 257 y siguientes.

20 Junto a los aniones mencionados, la alimentación también puede contener impurezas en forma de compuestos de los siguientes elementos: B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, C. Los metales alcalinos y alcalinotérreos enumerados son elementos acompañantes del litio de yacimientos naturales, mientras que los otros metales mencionados se utilizan como material conductor o catódico en LIB y, por lo tanto, se encuentran en las alimentaciones obtenidas durante el procesamiento de LIB usadas. El carbono proviene de compuestos orgánicos que estaban contenidos en las LIB, tales como películas, separadores, selladores o adhesivos.

25 Según la invención se utiliza una membrana que contiene un material inorgánico. A diferencia de las membranas poliméricas, se puede lograr con ello la selectividad iónica requerida. Preferiblemente, la membrana está compuesta enteramente del material inorgánico. Las membranas compuestas que contienen el material inorgánico únicamente como revestimiento sobre un material de soporte o en las que el material inorgánico está disperso en un material de la matriz diferente han demostrado ser un error.

30 Para que el proceso funcione, el material inorgánico debe conducir iones de Li y al mismo tiempo aislar eléctricamente.

35 La conductividad específica σ para iones de Li debe ser al menos $1 \cdot 10^{-5}$ S/m o al menos $5 \cdot 10^{-5}$ S/m o al menos $10 \cdot 10^{-5}$ S/m y como máximo $100 \cdot 10^{-5}$ S/m a una temperatura de 23 °C. La conductividad de Li del material se mide mediante espectroscopia de impedancia. Esta medición se realiza de la siguiente manera:

40 El sistema de medición comprende dos electrodos cilíndricos entre los que se dispone la muestra. Para garantizar un contacto óptimo con los electrodos y una presión de contrato reproducible, se coloca un peso sobre la muestra.

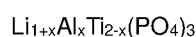
45 Un potencióstato (ZAHNER-elektrik I. Zahner-Schiller GmbH & Co. KG, Kronach-Gundelsdorf, Alemania) se conecta a los electrodos y se controla a través del software Thales (ZAHNER). Las mediciones se llevan a cabo en un intervalo de frecuencias de 1 Hz a 4 MHz y una amplitud de 5 mV con muestras que han sido pulidas y sobre las que se ha pulverizado una fina capa de oro conductora.

50 Los resultados de la medición se representan en diagramas de Nyquist y se evalúan mediante el software Analysis (ZAHNER). La resistencia eléctrica se lee desde el máximo de la curva del diagrama de Nyquist. Luego se calcula la conductividad iónica específica σ [mS/cm] utilizando la fórmula $\sigma = (h \cdot 10^4) / (R \cdot \pi / 4 \cdot d^2)$, en donde h representa la altura de la muestra en mm, R representa la resistencia eléctrica medida en Ω y d representa el diámetro de la muestra en mm.

55 La conductividad específica de los electrones y (conductividad eléctrica) debe ser menor que 10^{-7} S/cm (10^{-9} S/m) o menor que 10^{-12} S/cm o menor que 10^{-16} S/cm a una temperatura de 23 °C. Por lo tanto, el material inorgánico puede clasificarse como no conductor desde el punto de vista de la conducción de electrones.

60 Preferiblemente, se utiliza LiSiCon como material inorgánico. Los materiales de LiSiCon son materiales (vitro)cerámicos que conducen iones de litio y al mismo tiempo aíslan eléctricamente. En principio, todos los materiales de LiSiCon conocidos pueden emplearse como material inorgánico en el sentido de la invención. Materiales de LiSiCon conocidos cumplen los requisitos arriba indicados tanto para la conductividad eléctrica como para la conductividad iónica del material inorgánico.

65 Por ejemplo, se puede utilizar el material de LiSiCon, fosfato de litio, aluminio y titanio (LATP). Por consiguiente, una variante de la invención prevé que en el caso del material inorgánico se trate de un compuesto de la siguiente estequiometría:



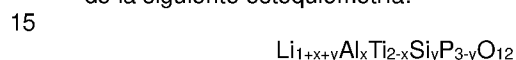
en donde se cumple: $0,1 \leq x \leq 0,3$, preferiblemente se cumple $x = 0,3$.

5 Alternativamente, se puede utilizar el material de LiSiCon, fosfato de litio, aluminio y germanio (LAGP). Por consiguiente, una variante de la invención prevé que en el caso del material inorgánico se trate de un compuesto de la siguiente estequiometría:



10 en donde se cumple: $x = 0$ o $x = 0,2$ o $x = 0,4$.

Alternativamente, se puede utilizar el material de LiSiCon, fosfato de litio, aluminio y titanio (LATSP). Por consiguiente, una variante de la invención prevé que en el caso del material inorgánico se trate de un compuesto de la siguiente estequiometría:



en donde se cumple: $0,1 \leq x \leq 0,3$ y $0,2 \leq y \leq 0,4$.

20 Como alternativa a los fosfatos mencionados, se puede utilizar el material de LiSiCon oxidico óxido de litio, lantano y titanio (LLTO). Por consiguiente, una variante de la invención prevé que en el caso del material inorgánico se trate de un compuesto de la siguiente estequiometría:



en donde se cumple: $0 \leq x \leq 0,16$.

Sin embargo, se prefiere especialmente un LiSiCon, que se deriva del fosfato de litio, aluminio y germanio pero que contiene adicionalmente titanio. Se denomina LAGTP.

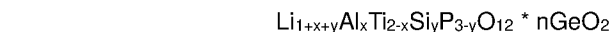
30 Por consiguiente, una variante preferida de la invención prevé que en el caso del material inorgánico se trate de un compuesto de la siguiente estequiometría:



en donde se cumple: $0 \leq x \leq 1$.

Un perfeccionamiento especialmente preferido de la invención prevé que se utilice un LATSP que contenga adicionalmente germanio. Se denomina aquí LAGTSP.

40 Por consiguiente, una variante particularmente preferida de la invención prevé que en el caso del material inorgánico se trate de un compuesto de la siguiente estequiometría:



en donde se cumple: $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$ y $0 \leq n \leq 1$.

Un LAGTSP está disponible, por ejemplo, de la compañía OHARA GmbH, Hofheim, Alemania, bajo el nombre de producto LICGC® AG01.

50 El hidróxido de litio está contenido en el medio de trabajo rico y se extrae con éste del segundo compartimiento. Para que sea utilizable, debe separarse del medio de trabajo rico. Para ello se proporciona un aparato de separación. Por lo tanto, un perfeccionamiento preferido de la invención prevé las siguientes etapas de procedimiento adicionales:

55 m) proporcionar un aparato de separación;

n) separar el hidróxido de litio del medio de trabajo rico con ayuda del aparato de separación.

60 Después de separar el hidróxido de litio del medio de trabajo rico, el medio de trabajo puede eliminarse como agua residual o, preferiblemente, reciclarse como medio de trabajo pobre. Para ello, el aparato de separación debe funcionar de tal manera que el LiOH no se separe completamente, sino que no se rebase por debajo la concentración mínima c_{m0} de 50 ppm en peso de LiOH. Acto seguido, el medio de trabajo puede reciclarse al segundo compartimiento como un medio de trabajo pobre. Se forma así un circuito del medio de trabajo entre el

65 segundo compartimiento y el aparato de separación.

Por lo tanto, un perfeccionamiento preferido de la invención prevé las siguientes etapas de procedimiento adicionales:

5 n) separar hidróxido de litio del medio de trabajo rico con ayuda del aparato de separación, de manera que se obtenga el medio de trabajo pobre,

en el que tiene lugar la etapa

10 b) proporcionar un medio de trabajo pobre que contenga agua e hidróxido de litio disuelto en ella, en donde la concentración de hidróxido de litio en el medio de trabajo pobre C_{MO} es al menos 50 ppm en peso basado en el peso total del medio de trabajo pobre; con ayuda del aparato de separación.

15 Para permitir la circulación del medio de trabajo entre el aparato de separación y el segundo compartimiento, es conveniente colocar ambos aparatos en el mismo lugar. Por el mismo lugar se ha de entender una instalación de producción conectada. Por consiguiente, la celda electroquímica y el aparato de separación son parte de una instalación conectada.

20 También es imaginable instalar el aparato de separación en un lugar diferente, separado de la celda electroquímica. No obstante, el medio de trabajo debe transportarse entre la celda y el aparato de separación. Sin embargo, esto no tiene mucho sentido desde el punto de vista energético.

25 Preferiblemente, al menos la celda electroquímica se hace funcionar de forma continua. Esto significa que ambos compartimientos son recorridos constantemente. El primer compartimiento es atravesado por el fluido intermedio, formándose aguas residuales, mientras que el segundo compartimiento es atravesado por un medio de trabajo que entra como un medio de trabajo pobre y sale como un medio de trabajo rico. Por un lado, esto permite un mayor rendimiento y, por otro lado, los componentes que dañan la membrana del fluido intermedio y medio de trabajo se eliminan continuamente. Por lo tanto, se puede esperar una mayor durabilidad de la membrana en un funcionamiento continuo que en un funcionamiento por tandas.

30 Un aspecto importante del procedimiento es que la producción de hidrógeno e hidróxido de litio tiene lugar simultáneamente. Esto es posible gracias a la electrolisis de membrana combinada de Li^+ y la disociación electroquímica del agua en un entorno básico.

35 La tensión eléctrica aplicada a la celda electroquímica es, en el caso más sencillo, constante en el tiempo (tensión continua). Sin embargo, se ha manifestado ventajoso cambiar la tensión periódicamente a lo largo del tiempo. Esto determina una mejora de la vida útil de la membrana. Una explicación para ello podría ser que durante los períodos de desconexión de la celda, los iones que dañan la membrana se eliminan de ella.

40 Por lo tanto, un perfeccionamiento preferido del procedimiento prevé que la tensión eléctrica obtenida de la fuente de tensión eléctrica cambie periódicamente a lo largo del tiempo.

Preferiblemente, la tensión cambia de manera ondulatoria. La forma de onda puede ser en este caso senoidal, rectangular, triangular o de diente de sierra.

45 En el caso más sencillo, la forma de onda se logra cambiando periódicamente la polaridad de la tensión (tensión alterna).

50 Sin embargo, es especialmente preferible cambiar la tensión conectándola y desconectándola periódicamente. En estado conectado se mantiene un valor constante. De esta forma resulta una onda rectangular. En este contexto también se habla de una temporización de la tensión. Se ha demostrado que es ventajoso que los tiempos en los que está conectada la tensión sean más largos que los tiempos en los que la tensión está desconectada. Preferiblemente, los tiempos de conexión son de 3 a 7 veces más largos que los tiempos de desconexión, de preferencia aproximadamente 5 veces más largos.

55 Un perfeccionamiento preferido del procedimiento prevé, por lo tanto, que la forma de onda sea rectangular y esté formada por un primer tramo de onda en el que la tensión está conectada a un valor constante y un segundo tramo de onda a continuación del primer tramo de onda en el que la tensión está desconectada, siendo la longitud del primer tramo de onda λ_1 , siendo la longitud del segundo tramo de onda λ_2 y se cumple

60
$$\lambda_1 \approx 5 \cdot \lambda_2 \text{ con } 3 \leq \lambda \leq 7.$$

65 Respecto al cambio periódico de la tensión, cabe señalar, además, que la tensión no necesariamente tiene que cambiar de polaridad como una tensión alterna. Es imaginable dejar que la tensión oscile con una amplitud en torno a $U = 0$; Sin embargo, es preferible dejar la polaridad (es decir, el signo) de la tensión sin cambios y solo cambiar la magnitud de la tensión. Por lo tanto, un perfeccionamiento preferido del procedimiento prevé que se mantenga la polaridad de la tensión eléctrica.

A continuación se explicará la invención con más detalle con ayuda de diagramas de flujo de proceso. Para ello, muestran:

5 Figura 1:

principio de funcionamiento de la electrólisis simultánea de membrana de Li^+ y electrolisis de agua en celda electroquímica con membrana de LiSiCon ;

10 Figura 2:

Principio de funcionamiento del circuito entre la celda electroquímica y el aparato de separación.

15 La celda electroquímica 0 necesaria para llevar a cabo el procedimiento se representa en la Figura 1. Comprende de un primer compartimiento 1 y un segundo compartimiento 2. Ambos compartimientos 1, 2 están separados entre sí por una membrana 3. En el primer compartimiento 1 está dispuesto un ánodo 4. En el segundo compartimiento 2 está dispuesto un cátodo 5. Por lo tanto, el primer compartimiento 1 también puede denominarse compartimiento anódico, mientras que el segundo compartimiento 2 se denomina compartimento catódico.

20 Una primera línea eléctrica 6 conecta el ánodo 4 a una fuente de tensión 7. Una segunda línea eléctrica 8 conecta el cátodo 5 a la fuente de tensión 7. La polaridad de la fuente de tensión 7 se selecciona de tal manera que el polo positivo de la fuente de tensión 7 esté conectado al ánodo 4, mientras que el polo negativo de la fuente de tensión 7 esté conectado al cátodo 5. Esta polaridad se mantiene siempre, incluso si la magnitud de la tensión eléctrica U extraída de la fuente de tensión 7 cambia con el tiempo. Sin embargo, en el caso más sencillo, U es constante en el tiempo.

25 Una corriente eléctrica I fluye a través de las dos líneas eléctricas 6, 8 y a través de la fuente de tensión eléctrica 7. Dado que la membrana 3 está aislada eléctricamente, no se produce cortocircuito eléctrico alguno entre los dos electrodos 4, 5 a través de la membrana 3.

30 La membrana 3 es una membrana plana hecha completamente de un material de LiSiCon . El ánodo 4 es una lámina plana metálica que contiene titanio, niobio o tantalio. El cátodo 5 es igualmente una lámina metálica plana que contiene titanio o níquel. En el caso más sencillo se utiliza una chapa de acero inoxidable como cátodo. El ánodo 4, el cátodo 5 y la membrana 3 tienen la misma forma; pueden ser rectangulares o circulares. Esto no se puede reconocer en la vista lateral de la Figura 1. En lugar de láminas, también se pueden utilizar como electrodos metales expandidos, rejillas o redes de los materiales indicados.

35 La celda electroquímica 0 presenta una superficie activa A, que corresponde al área de la membrana 3, el ánodo 4 y el cátodo 5.

40 Durante el funcionamiento, el primer compartimiento 1 se carga con un fluido intermedio 9. En el caso del fluido intermedio 9 se trata de una solución acuosa que contiene cationes Li^+ . Desde un punto de vista electroquímico, el fluido intermedio 9 puede considerarse un anolito.

45 El fluido intermedio 9 se obtiene mezclando una alimentación 10 con un compuesto de carácter básico 11. En el caso de la alimentación 10 se puede tratar de una lejía de Li procedente de un yacimiento natural o de un flujo de material que resulta del procesamiento de LIB usadas. La concentración de cationes de Li^+ en la alimentación 10 (letra de fórmula c_{Li}) debe ser de al menos 200 ppm en peso, basado en la masa total de la alimentación. El agua de mar tiene una menor concentración de Li y, por lo tanto, sería necesario concentrarla antes de utilizarla en el procedimiento. La alimentación 10 también contiene aniones tales como sulfato o cloruro. La alimentación 10 también contiene impurezas. Los aniones y las impurezas no están representados en la Figura 1. El componente principal de la alimentación 10 es agua H_2O . El valor del pH de la alimentación está entre 2 y 9.

50 En el caso del compuesto de carácter básico 11 se trata idealmente de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal apagada). Mediante la adición dosificada del compuesto de carácter básico 11 a la alimentación 10 se forma el fluido intermedio 9. La finalidad de la adición del compuesto de carácter básico 11 a la alimentación 10 es aumentar el valor del pH hasta el intervalo alcalino, más precisamente hasta un valor del pH entre 9 y 13. Según la invención, los procesos electroquímicos en la celda se llevan a cabo en un entorno de carácter básico. La dosis del compuesto de carácter básico 11 se elige entonces de forma que el pH del fluido intermedio adopte un valor comprendido entre 9 y 13. El fluido intermedio 9 se traslada al primer compartimiento 1.

55 El segundo compartimiento se carga con un medio de trabajo pobre 12. El medio de trabajo pobre 12 es agua H_2O con una baja concentración c_{M0} de cationes de Li^+ . La concentración c_{M0} es al menos 50 ppm en peso, basado en la masa total del medio de trabajo pobre 12. Desde un punto de vista electroquímico, el medio de trabajo pobre 12 debe considerarse como un catolito.

La celda electroquímica 0 también se carga con una tensión eléctrica U obtenida de la fuente de tensión 7. Esto determina lo siguiente:

5 Por un lado, se produce una electrólisis del agua, en la que el agua (H_2O) se separa electroquímicamente en hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2). En el cátodo 5 se forman OH^- e hidrógeno. No obstante, los aniones OH^- no pueden superar la membrana 3 y se unen con los cationes de Li^+ presentes en el compartimiento catódico 2 para formar hidróxido de litio ($LiOH$). En el ánodo 4 se forman oxígeno y H^+ .

10 La formación de $LiOH$ en el compartimiento catódico 2 se mantiene debido a que cationes Li^+ migran desde el fluido intermedio 9 hacia el cátodo 5 impulsados por la tensión U . En este caso, superan la membrana 3 debido a su conductividad de Li y se acumulan en el medio de trabajo (electrólisis de membrana). De esta manera se crea un medio de trabajo rico 13, que se retira del segundo compartimiento 2. La concentración de iones de Li^+ en el medio de trabajo rico 13 es mayor que en el medio de trabajo pobre 12, se cumple $C_{M1} > C_{M0}$.

15 En la celda electroquímica 0 tiene lugar, por consiguiente al mismo tiempo una electrolisis del agua, una electrolisis de la membrana de Li^+ y una síntesis de $LiOH$.

20 En el caso del funcionamiento simultáneo de la electrolisis de membrana de Li^+ y la electrolisis del agua en la celda electroquímica resultan, por consiguiente, directamente hidróxido de litio $LiOH$ e hidrógeno molecular H_2 . El $LiOH$ está disuelto en el agua, el hidrógeno está parcialmente disuelto en el agua y también está presente en forma gaseosa. El agua con el $LiOH$ e hidrógeno disuelto se extrae del compartimiento catódico de la celda como medio de trabajo rico 13. El hidrógeno gaseoso se elimina igualmente del segundo compartimiento 2.

25 El fluido intermedio 9 se empobrece en Li^+ por la electrolisis de membrana, de modo que se forman aguas residuales 14. Se cumple $C_W < C_F$. La letra de fórmula C_W representa la concentración de iones de Li en las aguas residuales 14, basada en la masa total de las aguas residuales 14. La letra de fórmula C_F representa en este caso la concentración de iones de Li en la alimentación 10, basada en el peso total de la alimentación 10.

30 En la Figura 2 se representa cómo se obtiene el $LiOH$ como producto objetivo 15 a partir del medio de trabajo rico 13.

35 Para ello se proporciona un aparato de separación 16 en el que se introduce el medio de trabajo rico 13. El aparato de separación 16 separa el producto objetivo 15, que tiene una concentración particularmente alta de $LiOH$, del medio de trabajo rico 13. El producto objetivo contiene también agua e impurezas, dependiendo de la especificación deseada del producto objetivo.

En el caso del aparato de separación 16 se puede tratar de una columna de destilación o de un cristizador.

40 La corriente de salida empobrecida en $LiOH$ del aparato de separación 16 se recicla como medio de trabajo pobre 12 en el segundo compartimiento 2 de la celda electroquímica 0.

45 Como ya se ha mencionado, el medio de trabajo pobre 12 debe contener una determinada concentración C_{M0} de $LiOH$, con el fin de que el proceso en la celda electroquímica 0 comience como se desea gracias a una baja resistencia de arranque. La C_{M0} debe ser al menos 50 ppm en peso, basado en la masa total del medio de trabajo pobre 12. Para garantizar la concentración C_{M0} requerida, el aparato de separación 16 se hace funcionar de tal manera que no separa completamente el $LiOH$ del medio de trabajo rico 13.

50 Junto al hidróxido de litio $LiOH$, el proceso genera también hidrógeno H_2 . El hidrógeno H_2 se disuelve, al menos parcialmente, en el medio de trabajo rico 13 y se retira junto con el $LiOH$ del segundo compartimiento 2. Una parte del hidrógeno se escapa del segundo compartimiento 2 en estado gaseoso.

55 Dado que el hidrógeno H_2 se evapora fácilmente del agua, no se requiere un gran esfuerzo para eliminarlo del medio de trabajo rico. Sólo cuando el hidrógeno H_2 se debe utilizar como segundo producto objetivo, se ha de prever un segundo aparato de separación correspondiente, que obtenga el hidrógeno por separado con una calidad/pureza adecuada (no representado).

60 El agua H_2O , contenida en el medio de trabajo rico 13 se recicla ampliamente por completo como medio de trabajo pobre 12. Sólo se pierde del proceso el agua contenida en el producto objetivo 15. Debe añadirse correspondientemente al medio de trabajo pobre 12 (no representado). El agua contenida en el fluido intermedio 9, procedente de la alimentación, no entra en el circuito entre el segundo compartimiento 2 y el aparato de separación 16, porque la membrana 3 es impermeable al agua.

Ejemplos

65 **Configuración del ensayo y realización**

En lo que sigue se describe la influencia de las impurezas en forma de iones extraños en las membranas de material cerámico conductoras de litio durante la electrolisis. Además, se describen los efectos del valor del pH y la sincronización de la tensión.

5 Para llevar a cabo la electrolisis, primero se ensambla la celda de electrolisis y se conecta a los recipientes de anolito y catolito. Se tiene cuidado de garantizar que las líneas de suministro y retorno estén conectadas en el mismo lado.

10 Como ánodo y cátodo se utilizó en cada caso un disco redondo con un diámetro de 19,5 mm y un grosor de 1 mm. En el caso del material se trató en cada caso de una lámina de metal expandido de titanio, recubierta por ambas caras con óxido mixto de IrTi, 12 g de Ir/m², 1 AF D1,5 mm de la compañía Metakem GmbH, 61250 Usingen, Alemania.

15 Las membranas muestreadas eran asimismo discos circulares con un diámetro de aproximadamente 25 mm. El grosor de las membranas era de aproximadamente 1 mm. El material de las membranas muestreadas se indica en los distintos Ejemplos.

20 La electrolisis y los recipientes de almacenamiento correspondientes se cubren con nitrógeno durante todo el proceso para evitar la formación de carbonato de litio. Cada una de las celdas tiene un recipiente separado para anolito y catolito. Cada uno de los recipientes se llena con aproximadamente 1 kg de líquido, la masa exacta se determina mediante pesaje inverso. En todos los experimentos, el catolito fue siempre una solución de LiOH de 5 mmol/L (equivalente a 120 ppm en peso de LiOH). El anolito es en cada caso una solución de sal de litio en diferentes concentraciones y diferentes sales de litio.

25 El ensayo se inicia conectando las bombas y la tensión deseada. El caudal máximo es de 900 mL/minuto. El muestreo tiene lugar cada media hora o en intervalos de tiempo más largos según acuerdo. Se toman 3 mL de precursor y se desechan. Durante cada muestreo se anota la corriente respectiva y se determina el valor del pH y la conductividad de la muestra. A continuación, las muestras se devuelven a los recipientes correspondientes para mantener el volumen casi constante.

30 Una vez finalizado el experimento, se vacían los recipientes y se lavan todas las líneas y también la membrana con agua desionizada. Se desmonta la celda, se fotografía la membrana y se toman imágenes SEM de las caras del catolito y del anolito para documentar cualquier daño o cambio en las membranas.

35 Se realizaron algunos experimentos con el ajuste del valor del pH del anolito para confirmar la hipótesis de que un valor del pH bajo tiene una influencia negativa en el rendimiento de la membrana. Los experimentos sin ajuste del valor del pH dieron lugar a resultados muy malos. En experimentos con ajuste del valor del pH, el valor del pH de la solución de anolito se ajusta al intervalo deseado utilizando la dosis correspondiente de un compuesto de carácter básico antes de comenzar el experimento. Si este valor disminuyera durante el experimento, se dosifica adicionalmente para mantener el valor del pH. En comparación, existen experimentos en los que el valor del pH disminuye según el comportamiento natural de las soluciones durante la electrolisis.

45 En experimentos con tensión eléctrica pulsada, el suministro de tensión se interrumpe en un intervalo de tiempo definido de modo que no se aplica tensión alguna a la celda electroquímica durante este tiempo. Con el tiempo, la tensión sigue una forma rectangular sin cambiar la polaridad. Con ello, durante el tiempo sin tensión la membrana se debe liberar de posibles iones perturbadores (H⁺), lo que reduce el daño a la membrana y aumenta el rendimiento de la membrana.

50 El rendimiento de la membrana se mide mediante los parámetros de permeabilidad (g de Li*mm/m²*h) y permeancia (g Li/m²*h). La permeabilidad indica cuánta masa de litio se transporta a través de la membrana por superficie de membrana y tiempo. La permeabilidad también tiene en cuenta el grosor de la membrana y permite, por consiguiente, comparar distintos tipos de membranas con distintos grosores. Ambos datos son necesarios para describir completamente el rendimiento, ya que membranas extremadamente delgadas permitirían una permeabilidad extremadamente alta, pero si se producen efectos de polarización de la concentración en la celda de la membrana, las permeabilidades se representarían incorrectamente. En este caso, ya no es útil tener en cuenta el grosor de la membrana, ya que el transporte no está limitado por la membrana.

60 Todos los valores medidos mostrados en los Ejemplos están sujetos a un error de medición de aprox. +/- 10 %, que puede atribuirse a imprecisiones en el posicionamiento de los electrodos entre sí, las determinaciones del grosor de las muestras de membrana y la determinación de la concentración mediante mediciones de conductividad.

65 Todos los materiales cerámicos utilizados proceden de los fabricantes enumerados en la Tabla 0 y pueden pedirse allí con los nombres de producto correspondientes.

Tabla 0: Materiales cerámicos utilizados y sus fabricantes

Fabricante	Nombre del producto	Descripción	Estequiometría
OHARA GmbH	LICGC® PW01	Ohara LiCGC® Polvo PW01	$\text{Li}_{1,75}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,4}\text{Si}_{0,15}\text{P}_{2,85}\text{O}_{12}$
OHARA GmbH	AG01	Ohara LiCGC® Material cerámico AG01	$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$
OHARA GmbH	SP01	Ohara LiCGC® Material cerámico SP01	$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$
Ampcera™ (vendido por MSE Supplies)	LISICON LAGP Solid State Electrolyte Membrane for Advanced Lithium Batteries, diámetro d = 25,4 mm	Ampcera LAGP Material cerámico	$\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$
Toshima Manufacturing Co., Ltd. Materials System Division	$\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$ d 25×0,8 mm	Toshima LLTO Material cerámico	$\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$

Aldrich utilizó hidróxido de litio en calidad p.a. Todos los demás materiales empleados en calidades técnicas.

- 5 En la medida en que no se indique lo contrario, se utilizaron membranas de aproximadamente 1 mm de grosor hechas de LATSP (LICGC®, compañía Ohara). Los discos de membrana se fabricaron mediante un proceso de sinterización SPS a una presión de 100×10^5 Pa a 200×10^5 Pa y una temperatura de 950 °C o, alternativamente, se adquirieron directamente en el tamaño adecuado para las celdas de medición de diferentes fabricantes (Ohara, Ampcera, Toshima).

10

Descripción del proceso de sinterización

Sinterización mediante FAST/SPS

- 15 El polvo LATSP utilizado se sinteriza mediante FAST/SPS (siglas inglesas de: tecnología de sinterización asistida por campo / sinterización por chispa de plasma). La sinterización se lleva a cabo con un aumento simultáneo de la presión y la temperatura para conseguir una alta densificación y una sinterización efectiva en un tiempo de sinterización muy corto. La estructura del molde de sinterización se compone de una matriz de grafito con un diámetro exterior de 80 mm, un diámetro interior de 36 mm y una altura de 55 mm, dos semicarcasas de grafito con un grosor de pared de 10 mm y la misma altura y dos sellos de grafito con un diámetro de 25 mm y una altura de 30 mm. Las semicarcasas se colocan en la matriz y se inserta un punzón en las semicarcasas desde abajo.
- 20 Antes de pesar 2,5 g del polvo en la matriz del punzón inferior, se coloca una lámina de grafito sobre el punzón para mejorar el contacto. Una vez pesado el polvo, se coloca una segunda lámina de grafito sobre el polvo y se inserta el punzón superior en las semicarcasas. La formación de la matriz se coloca en la cámara del horno FAST/SPS entre dos placas de grafito reforzado con fibra de carbono, respectivamente. La formación entra en contacto a través del recorrido de los electrodos y se crea la presión deseada. Además, la matriz se calienta mediante corriente alterna, lo que permite alcanzar altas temperaturas en poco tiempo. Tras un lento aumento de la temperatura hasta 250 °C durante cinco minutos, se alcanza la temperatura máxima de 900 °C a una tasa de calentamiento de 130 °C/min, que se mantiene durante otros cinco minutos. Durante el aumento de temperatura,
- 25 la presión también aumenta hasta 43 MPa en el espacio de cinco minutos, valor que se mantiene también durante cinco minutos. Al final del tiempo de retención, el contacto del electrodo superior se libera de la matriz y la matriz se enfría. A continuación, la membrana sinterizada se puede retirar del molde.
- 30

Ejemplo 1 (LATSP)

- 35 En primer lugar, se investigó la dependencia de la tensión de las membranas de material cerámico durante la electrolisis. Las electrolisis se llevaron a cabo en cada caso con 0,1 mol/L de LiOH y 1 mol/L de LiOH a tensiones de 3 V a 6 V. Los resultados de las mediciones se representan en la Tabla 1.

- 40 Cuando los valores se representan gráficamente, queda clara la relación lineal. El punto de intersección de las líneas rectas del eje x en aprox. 2 V resulta de la tensión de descomposición del agua y las resistencias internas de la celda. Este punto de intersección es casi idéntico para ambas concentraciones. El gráfico se representa en la Figura 3.

- 45 **Tabla 1:** Dependencia de la tensión de la electrolisis con membranas de material cerámico

Tensión [V]	Permeabilidad (gLi*mm/m ² *h)	
	0,1 mol/L	1 mol/L
3	4	6
4	9	13
5	12	15,5
6	17	26

Ejemplo 2 (LATSP)

5 También se comprobó que el rendimiento de la membrana es independiente de la concentración de anolito. Para ello se llevaron a cabo electrolisis con 0,1; 1,0; 2,0 mol/L de LiOH y 4,0 mol/L de LiOH, que se dispusieron en el recipiente del anolito, a tensiones de 3 V y 6 V.

Las proporciones molares de LiOH corresponden a las siguientes proporciones en peso de Li:

10 0.1 mol/L = 700 ppm Li = 2400 ppm LiOH
 1.0 mol/L = 7000 ppm Li = 24000 ppm LiOH
 2.0 mol/L = 14000 ppm Li = 48000 ppm LiOH
 15 4.0 mol/L = 28000 ppm Li = 96000 ppm LiOH

20 Los resultados de la medición se representan en la Tabla 2. En el caso de concentraciones de 1 mol/L a 4 mol/L, no se mide aumento significativo alguno en el rendimiento de la membrana. Una concentración de LiOH de 0,1 mol/L consigue un rendimiento ligeramente inferior. La Figura 4 muestra una representación gráfica.

Tabla 2: Ninguna dependencia de la concentración de anolito

Concentración de anolito [mol/L]	Permeabilidad (gLi*mm/m ² *h)	
	3 V	6 V
0,1	4	17
1	6	30
2	8	32
4	8,5	30,5

25 Ejemplo 3 (LATSP)

30 La electrolisis se llevó a cabo en cada caso con 0,1 mol/L de litio de la sal de litio correspondiente en el circuito de anolito a 3 V, 4 V y 6 V. Las permeabilidades son de una magnitud equiparable al inicio de un experimento después de un corto tiempo de ejecución (indicado entre paréntesis). En el caso del hidróxido de litio y en el caso del carbonato de litio, la permeabilidad se puede incrementar con una tensión más alta, como era de esperar, mientras que en el caso del cloruro de litio y del sulfato de litio, la permeabilidad disminuye con un mayor tiempo de funcionamiento y con tensiones más altas.

35 Una determinación del valor del pH al final del experimento respectivo demostró que los valores de pH de las soluciones de cloruro de litio y sulfato de litio habían caído a pH 3 a 4.

Los valores de la medición se representan en la Tabla 3. La Figura 5 ofrece una representación gráfica.

Tabla 3: Influencia de los aniones en la permeabilidad

Permeabilidad a los aniones	(gLi*mm/m ² *h)		
	3V (30 min)	4V (120 min)	6V (360 min)
OH ⁻	3,1	9,4	27

Permeabilidad a los aniones	(gLi*mm/m ² *h)		
	3V (30 min)	4V (120 min)	6V (360 min)
Cl ⁻	3,2	0,3	0,9
SO ₄ ²⁻	3,8	1,2	1,4
CO ₃ ²⁻	4,5	6,0	17

Ejemplo 4 (LATSP)

5 Para investigar más a fondo la influencia del valor del pH del circuito de anolito en el rendimiento de la membrana durante la electrolisis, se llevó a cabo una comparación con cloruro de litio a una concentración de 0,1 mol/L y 1,0 mol/L, a un valor del pH de 4 y 11 y a una tensión de electrolisis de 3 V. El ajuste del valor del pH tuvo lugar con unas pocas gotas de una solución de hidróxido de litio de 1,0 mol/L. En ambas concentraciones, mediante el aumento del valor del pH se consigue un aumento de la permeabilidad. En el caso de las electrolisis con soluciones de LiCl sin ajuste del valor del pH con hidróxido de litio, el valor del pH del anolito disminuye continuamente, por lo tanto, la permeabilidad en estas mediciones está sujeta a error al correlacionarse con el valor del pH, ya que éste no podría mantenerse constante durante un largo período de tiempo.

Los resultados se presentan en la Tabla 4. La Figura 6 ofrece una representación gráfica.

15 **Tabla 4:** Influencia del valor del pH en la permeabilidad // ajuste con LiOH

Concentración [mol/L]	Permeabilidad (gLi*mm/m ² *h)	
	pH 11	pH 4
0,1	4,5	2
1	5	3

Ejemplo 5

20 En un experimento de 24 horas, se testó la influencia del valor del pH del circuito de anolito al aumentar la tensión con una solución de LiCl de 1,0 mol/L.

Un valor del pH bajo y una tensión elevada (3 a 8 V) no conducen a permeabilidades estables y constantes. El valor del pH varía en función del tiempo de ejecución hasta que se establece en aprox. pH 4 durante el experimento y, por consiguiente, la permeabilidad no asume un valor constante durante el tiempo del experimento.

30 Cuando se ajusta el valor del pH añadiendo una pequeña cantidad de solución de LiOH, las permeabilidades se estabilizan en un nivel alto. Los resultados, que aparecen después de aprox. 3 a 5 horas, se recopilan en la Tabla 5. La Figura 7 ofrece una representación gráfica.

Tabla 5: Dependencia de la permeabilidad del valor del pH y la tensión

Tensión [V]	Permeabilidad (gLi*mm/m ² *h)	
	pH 11	pH 4
3	5	3
4	7	0,5
6	8,5	1,4
8	14,7	1,5

Ejemplo 6 (LATSP)

35 Dado que el ajuste del valor del pH con hidróxido de litio no sería práctico, en este experimento el valor del pH del circuito de anolito se ajustó con hidróxido de calcio (Ca(OH)₂). Como el hidróxido de calcio es poco soluble, la dosificación posterior es difícil cuando el valor del pH baja: el fluido intermedio contenía sólidos y era ligeramente turbio. El experimento se llevó a cabo con una solución de cloruro de litio 0,1 mol/L cuyo valor del pH se ajustó a 12 con Ca(OH)₂.

El ajuste del valor del pH con Ca(OH)_2 conduce a un aumento claro de la permeabilidad de la membrana en más del 50 %. Los resultados se recopilan en la Tabla 6. La Figura 8 ofrece una representación gráfica.

5 **Tabla 6:** Influencia del valor del pH en la permeabilidad // ajuste por Ca(OH)_2

Tensión [V]	Permeabilidad	
	(gLi*mm/m ² *h)	
	pH 4	pH 12
4	0,5	5
6	1,4	4,2
8	1,5	4,2

Ejemplo 7 (LATSP)

10 También en el caso de sulfato de litio Li_2SO_4 como sal en el circuito de anolito, el valor del pH cae durante la electrolisis y la membrana se daña. En este caso, sin embargo, un ajuste del valor del pH con Ca(OH)_2 no conduce a una mejora en el rendimiento de la membrana, ya que se forma CaSO_4 poco soluble, que se deposita en la membrana. Un ajuste del valor del pH con una solución de LiOH de 1,0 mol/L no conduce a la formación de depósitos en la membrana ni a una fuerte disminución de la permeabilidad, sino que la mejora. Los resultados se
15 presentan en la Tabla 7. La Figura 9 ofrece una representación gráfica.

Tabla 7: Influencia del Li_2SO_4 en la permeabilidad

Sustancias constitutivas del anolito	Tensión	Valor del pH	Permeabilidad
	[V]		(gLi*mm/m ² *h)
Li_2SO_4	6	2,7	2,6
$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ca(OH)}_2$	6	12	0,2
$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{LiOH}$	6	12	21

20 Ejemplo 8 (LATSP)

El carbonato de litio como sal en el anolito muestra un comportamiento diferente al del cloruro y sulfato de litio. A 4 V el rendimiento de la membrana es algo inferior que a 6 V. Entre 8 V y 10 V la permeabilidad se establece en un nivel estable, de modo que un aumento de la tensión no conduce a un aumento de la permeabilidad.

25 Esto se debe a la solubilidad limitada del carbonato de litio, que sólo permite una concentración máxima de aprox. 0,15 mol/L. Como ya se explicó en el Ejemplo 2, la permeabilidad es menor a concentraciones de litio más bajas. Además, el aumento del valor del pH mediante la adición de Ca(OH)_2 sólo es posible de forma limitada debido al efecto tampón del Li_2CO_3 . Todo esto en conjunto es responsable del comportamiento diferente de Li_2CO_3 en el
30 experimento de electrolisis en comparación con LiCl y Li_2SO_4 . Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Influencia de la adición de Ca(OH)_2 en la permeabilidad cuando se utilizan LiCl, Li_2SO_4 y Li_2CO_3

Tensión [V]	Permeabilidad		
	[gLi*mm/m ² *h]		
	LiCl	Li_2CO_3	Li_2SO_4
4	6,1	2,1	
6	4,5	11	0,2
8	4,5	11,2	
10		10,8	0,4

35 Ejemplo 9 (LATSP)

Para minimizar el deterioro de la permeabilidad por la solución de Ca(OH)_2 añadida, se llevaron a cabo experimentos con cadencia adicional de la tensión. Se testaron dos intervalos de cadencia diferentes. En el intervalo de cadencia 1, la tensión se activa durante 10 segundos y luego se desactiva durante 2 segundos. De
40 esta manera se logra un aumento de la permeabilidad del 25 %.

En el caso del intervalo de cadencia 2, la tensión se activa durante 50 segundos y luego se desactiva durante 10 segundos y se logra un aumento de la permeabilidad del 61 %.

- 5 En la Tabla 9, se compara en cada caso un experimento con cloruro de litio en diferentes posibilidades combinatorias con un intervalo de cadencia 1 y 2, ajuste del valor del pH con LiOH y Ca(OH)₂. La referencia para ello es el valor comparativo del hidróxido de litio. Aquí se comporta lo mejor cloruro de litio con Ca(OH)₂ y un intervalo de cadencia de 2. Todos los experimentos se llevaron a cabo con 0,1 mol/L de LiCl, 6 V y una velocidad de desbordamiento de 900 ml/min. Los resultados se representan en la Tabla 9 y una representación gráfica se puede encontrar en la Figura 10.

Tabla 9: Influencia de la cadencia de la tensión, interacción con la adición de Ca(OH)₂

Factor influyente	Permeabilidad [g mm / m ² h]
LiOH	27,0
LiCl	1,0
LiCl + Ca(OH) ₂	6,4
LiCl + Ca(OH) ₂ + T1	3,6
LiCl + LiOH + T1	4,0
LiCl + Ca(OH) ₂ + T2	16,6
LiCl + LiOH + T2	13,3

15 Ejemplo 10 (Prueba de diferentes materiales de LiSiCon)

La descripción de los diferentes materiales de LiSiCon en el proceso electroquímico de la producción de hidróxido de litio e hidrógeno tiene lugar determinando la permeabilidad a diferentes tensiones para una solución de carácter básico de hidróxido de litio de 1,0 mol/L como anólito. Los resultados se representan en la Tabla 11.

- 20 A partir de esto, las propiedades de los materiales se pueden derivar fácilmente; no obstante, también debe tenerse en cuenta que un material con menor permeabilidad se puede utilizar bien en el proceso descrito si los materiales se procesan para formar membranas delgadas.

- 25 Los materiales examinados se indican en la Tabla 0. En las leyendas de las Figuras 11 y 12, LATSP representa LICGC® PW01, LATSP-AG-01 representa LICGC® AG01, LATSP-SP01 representa LICGC® SP-01 de Ohara. LAGP representa el material de Ampcera y LLTO el material de Toshiba.

- 30 Alternativamente, el comportamiento de los diferentes materiales cerámicos también puede describirse mediante su respectiva permeancia (Fig. 12). Esta representación es más adecuada cuando el transporte de material en la celda de electrolisis es limitado. La razón por la que el LATSP SP01 en esta representación difiere de los otros LiSiCons investigados se basa posiblemente en que este material es muy delgado, 0,15 mm, y, por lo tanto, no es tan estable como los otros materiales investigados.

- 35 Los valores medidos subyacentes a las Figuras 11 y 12 se representan en la Tabla 13:

Tabla 13: Valores medidos para el Ejemplo 10

Material de membrana	Tensión [V]	Permeabilidad [g mm / m ² h]	Permeancia [g / m ² h]
LATSP	3,0	4,8	6,7
LATSP	4,0	9,6	
LATSP	5,0	17,0	
LATSP	6,0	26,8	47,0
LAGP-Ampcera	3,0	5,8	
LAGP-Ampcera	6,0	20,5	
LAGP-Ampcera	9,0	34,0	
LAGP-Ampcera	3,0	2,0	6,8
LAGP-Ampcera	5,0	5,2	17,4
LAGP-Ampcera	7,0	15,6	51,9

Material de membrana	Tensión [V]	Permeabilidad [g mm / m ² h]	Permeancia [g / m ² h]
LAGP-Ampcera	9,0	21,2	70,5
LATSP-AG-01	3,0	0,8	5,6
LATSP-AG-01	6,0	4,7	31,2
LATSP-AG-01	8,0	9,1	60,5
LATSP-AG-01	9,0	10,9	72,8
LATSP-AG-01	10,0	14,4	95,7
LATSP-AG-01	12,0	18,3	122,0
LLTO-Toshima	4,0	8,0	10,0
LLTO-Toshima	6,0	16,5	20,6
LATSP-SP01	3,0	9,2	61,0
LATSP-SP01	5,0	11,4	76,0

Ejemplo 11 (LAGP)

Una solución de anolito de carácter básico se contaminó con aproximadamente 1000 ppm (g/g) de cada uno de los siguientes cationes: sodio; potasio; magnesio; calcio. Con ayuda de una membrana de LAGP de la compañía Ampcera, el litio se puede transferir de la solución al catolito con las permeabilidades recopiladas en la Figura 13. Todos los catolitos (LiOH purificado) contenían menos de 10 ppm de las impurezas correspondientes según el análisis por cromatografía iónica. En cada caso, se utilizó una cadencia de tensión de 5 V como en el Ejemplo 9, Cadencia 2.

Ejemplo 12 (LATSP)

Una solución de anolito de carácter básico contaminada con aprox. 1000 ppm de iones de sodio. Con ayuda de una membrana de LATSP (LICGC PW01, Ohara, sinterizada como se describió arriba), se puede acumular el litio en el catolito de la solución con la permeabilidad mostrada en la Figura 14. A modo de comparación, se indica la permeabilidad en ausencia de Na. La tensión de la celda era de 5 V, con la cadencia T2, como se describe en el Ejemplo 9. El LiOH purificado contenía menos de 10 ppm de iones de sodio según el análisis por cromatografía iónica.

Análisis por cromatografía iónica

En los Ejemplos 11 y 12, los contenidos de iones de Li y Na en el anolito y el catolito se determinaron mediante cromatografía iónica (cromatografía de intercambio iónico - IEC, por sus siglas en inglés) de la siguiente manera:

Las muestras se filtraron antes de la medición con ayuda de un filtro de jeringa (tipo Chromafil®Xtra MV-20/25, tamaño de poro 0,20 µm, para medios acuosos y polares).

Antes del examen, el aparato IEC (Metrohm IC 930 Compact, C Supp C6 250/4.0, estándar (HNO₃ 1,7 mM, ácido dipicolínico 1,7 mM), sensor de conductividad) fue referenciado y calibrado externamente para Li y Na. Las líneas de calibración utilizadas se muestran en las Figuras 15 (para Na) y 16 (para Li).

Conclusión

Los experimentos demuestran que la permeabilidad de las membranas investigadas se deteriora debido a la presencia de sulfato de Li, cloruro de Li y carbonato de Li. Sin embargo, la influencia dañina se puede reducir añadiendo hidróxidos tales como Ca(OH)₂, pero también LiOH, especialmente si la tensión eléctrica es pulsado. Una alta permeabilidad es el requisito previo para una alta eficiencia del proceso. Por lo tanto, las medidas encontradas ayudan a hacer más eficiente el proceso.

Lista de símbolos de referencia

	0 celda electroquímica
5	1 primer compartimiento
	2 segundo compartimiento
	3 membrana
10	4 ánodo
	5 cátodo
15	6 primera línea eléctrica
	7 fuente de tensión
	8 segunda línea eléctrica
20	9 fluido intermedio
	10 alimentación
25	11 compuesto de carácter básico
	12 medio de trabajo pobre
	13 medio de trabajo rico
30	14 aguas residuales
	15 producto objetivo
35	16 aparato de separación
	H ₂ O agua
	H ₂ hidrógeno
40	O ₂ oxígeno
	LiOH hidróxido de litio
45	OH ⁻ aniones de OH
	Li ⁺ cationes de litio
	U tensión eléctrica
50	I corriente eléctrica
	A superficie activa
55	C _F concentración de LiOH en la alimentación
	C _w concentración de LiOH en las aguas residuales
	C _{M0} concentración de LiOH en el medio de trabajo pobre
60	C _{M1} concentración de LiOH en el medio de trabajo rico

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de hidrógeno e hidróxido de litio, con las siguientes etapas:

a) proporcionar una alimentación que contiene al menos agua, cationes de Li, aniones así como impurezas, en donde la concentración de cationes de Li en la alimentación C_F es al menos 200 ppm en peso o entre 500 ppm en peso y 140000 ppm en peso, en cada caso basado en el peso total de la alimentación, en donde el valor del pH de la alimentación medido a 25 °C por medio de un electrodo de vidrio está entre 2 y 9;

b) proporcionar un medio de trabajo pobre que contenga agua e hidróxido de litio disuelto en ella, en donde la concentración de hidróxido de litio en el medio de trabajo pobre C_{M0} es al menos 50 ppm en peso basado en el peso total del medio de trabajo pobre;

c) proporcionar un compuesto de carácter básico;

d) proporcionar al menos una celda electroquímica, presentando la celda electroquímica las siguientes características:

i. la celda electroquímica comprende un primer compartimiento en el que está dispuesto un ánodo;

ii. la celda electroquímica comprende un segundo compartimiento en el que está dispuesto un cátodo;

iii. la celda electroquímica comprende una membrana que separa el primer compartimiento del segundo compartimiento, presentando la membrana la superficie A;

iv. La membrana contiene un material inorgánico que tiene conductividad para los iones de Li y que es aislante eléctrico;

e) proporcionar al menos una fuente de tensión eléctrica que esté conectada al ánodo a través de una primera línea eléctrica y al cátodo a través de una segunda línea eléctrica;

f) dosificar el compuesto de carácter básico a la alimentación de manera que se obtenga un fluido intermedio, siendo el valor del pH del fluido intermedio medido mediante un electrodo de vidrio a 25 °C entre 9 y 13,

g) cargar el primer compartimiento con el fluido intermedio;

h) cargar el segundo compartimiento con el medio de trabajo pobre;

(i) aplicar a la celda electroquímica una tensión eléctrica U obtenida de la fuente de tensión eléctrica de tal manera que entre el ánodo y el cátodo circule una corriente eléctrica I , siendo el cociente Q de la intensidad de corriente de la corriente eléctrica I y la superficie A de la membrana entre 100 A/m² y 500 A/m² o entre 150 A/m² y 350 A/m²;

j) retirar aguas residuales que contienen al menos agua, sales de Li disueltas en ellas, oxígeno, así como impurezas del primer compartimiento, en donde la concentración de iones de Li en las aguas residuales C_w basado en el peso total de las aguas residuales es menor que la concentración de iones de Li en la alimentación C_F ;

k) retirar un medio de trabajo rico que contiene agua e hidróxido de litio, así como hidrógeno del segundo compartimiento, en donde la concentración de hidróxido de litio en el medio de trabajo rico C_{M1} basado en el peso total del medio de trabajo rico es mayor que la concentración de hidróxido de litio en el medio de trabajo pobre C_{M0} .

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto de carácter básico se selecciona del grupo formado por $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH, NaOH, LiOH, NH_4OH .

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** en el caso del compuesto de carácter básico se trata de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

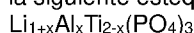
4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado por que** el valor del pH del fluido intermedio medido a 25 °C mediante un electrodo de vidrio está entre 9 y 12.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** los aniones contenidos en la alimentación se seleccionan del grupo formado por sulfato, carbonato, hidróxido, cloruro, fluoruro.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la alimentación contiene impurezas en forma de compuestos de elementos que se seleccionan del grupo consistente en B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, C.

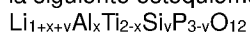
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el material inorgánico contenido en la membrana tiene una conductividad específica para iones de litio σ medida según el método de "espectroscopia de impedancia" aquí descrito, que a una temperatura de 23°C es al menos $1 \cdot 10^{-5}$ S/m o al menos $5 \cdot 10^{-5}$ S/m o al menos $10 \cdot 10^{-5}$ S/m y como máximo $100 \cdot 10^{-5}$ S/m.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** en el caso del material inorgánico se trata de un compuesto de la siguiente estequiometría (LATP):



en donde se cumple: $0,1 \leq x \leq 0,3$, preferiblemente se cumple $x = 0,3$.

9. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** en el caso del material inorgánico se trata de un compuesto de la siguiente estequiometría (LATSP):



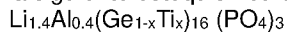
en donde se cumple: $0,1 \leq x \leq 0,3$ y $0,2 \leq y \leq 0,4$.

10. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** en el caso del material inorgánico se trata de un compuesto de la siguiente estequiometría (LAGTSP):



en donde se cumple: $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$ y $0 \leq n \leq 1$.

11. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** en el caso del material inorgánico se trata de un compuesto de la siguiente estequiometría (LAGTP):



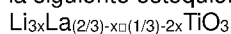
en donde se cumple: $0 \leq x \leq 1$.

12. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** en el caso del material inorgánico se trata de un compuesto de la siguiente estequiometría (LAGP):



en donde se cumple: $x = 0$ o $x = 0,2$ o $x = 0,4$.

13. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** en el caso del material inorgánico se trata de un compuesto de la siguiente estequiometría (LLTO):



en donde se cumple: $0 \leq x \leq 0,16$.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes con las etapas adicionales:

m) proporcionar un aparato de separación;

n) separar el hidróxido de litio del medio de trabajo rico con ayuda del aparato de separación.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado por que** en el caso de la etapa n) separación de hidróxido de litio del medio de trabajo rico con ayuda del aparato de separación; se obtiene el medio de trabajo pobre,

de tal manera que la etapa

b) proporcionar un medio de trabajo pobre que contenga agua e hidróxido de litio disuelto en ella, en donde la concentración de hidróxido de litio en el medio de trabajo pobre C_{MO} es al menos 50 ppm en peso basado en el peso total del medio de trabajo pobre; tiene lugar con ayuda del aparato de separación.

16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, **caracterizado por que** la celda electroquímica y el aparato de separación se proporcionan en el mismo lugar.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado por que** al menos la celda electroquímica se hace funcionar de forma continua.

18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado por que** la preparación de hidrógeno e hidróxido de litio tiene lugar simultáneamente.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado por que** la tensión eléctrica obtenida de la fuente de tensión eléctrica cambia periódicamente a lo largo del tiempo.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado por que** la tensión eléctrica obtenida de la fuente de tensión eléctrica varía en el tiempo de forma ondulatoria, seleccionándose la forma de onda del grupo formado por las siguientes formas de onda: senoidal, cuadrada, triangular, de diente de sierra.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que la forma de onda es rectangular, a saber, está formada por un primer tramo de onda en el que la tensión está conectada con un valor constante y un segundo tramo de onda a continuación del primer tramo de onda en el que la tensión está desconectada, siendo la longitud del primer tramo de onda λ_1 , siendo la longitud del segundo tramo de onda λ_2 y se cumple $\lambda_1 = \varphi \cdot \lambda_2$ con $3 < \varphi < 7$.

22. Procedimiento según la reivindicación 19 o 20 o 21, **caracterizado por que** se mantiene la polaridad de la tensión eléctrica.

23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizado por que** tanto en el primer compartimiento como en el segundo compartimiento prevalece un valor del pH de 9 a 13; valor del pH medido a 25 °C con electrodo de vidrio.

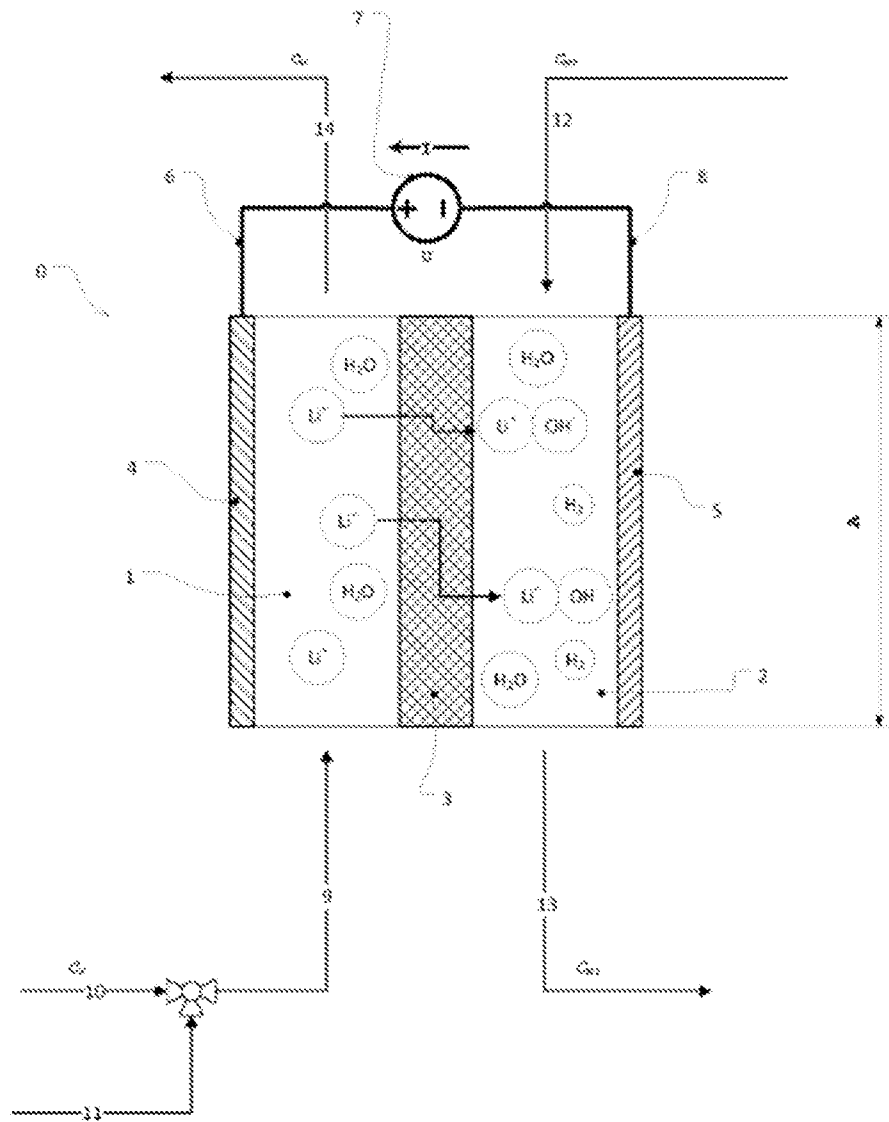


Fig. 1

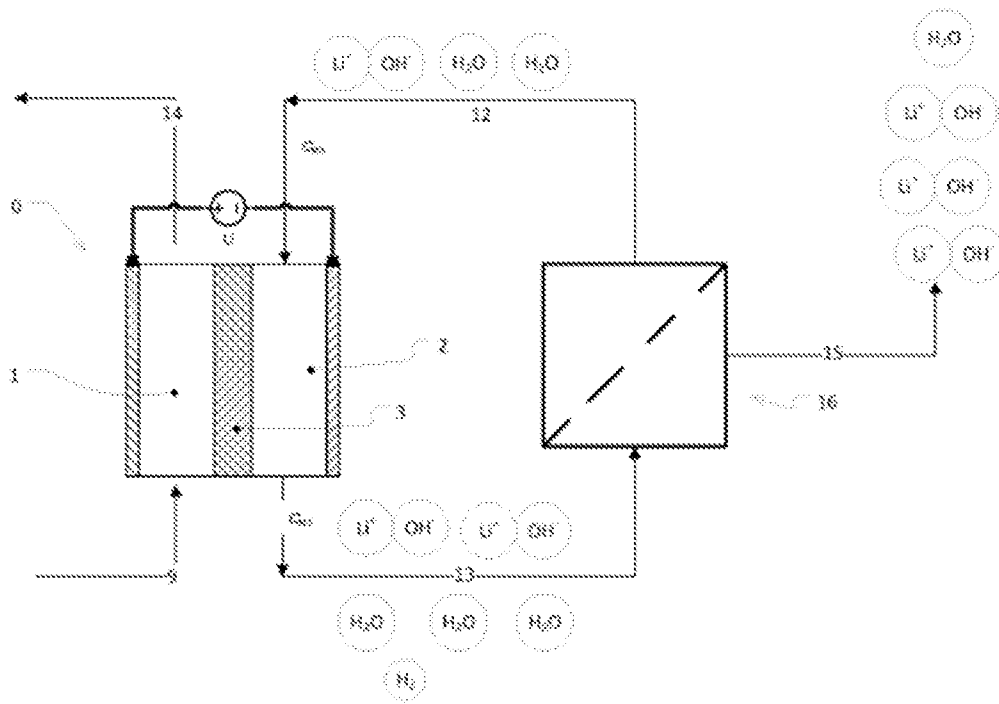


Fig. 2

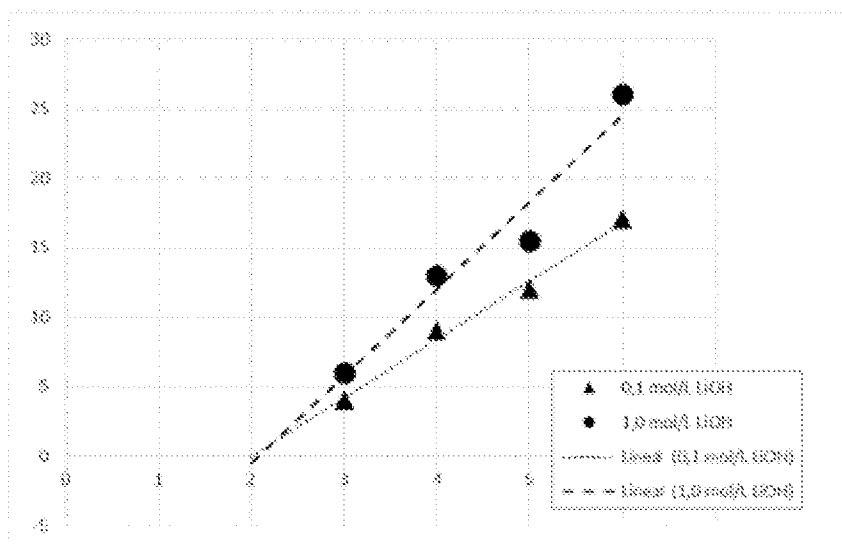


Fig. 3

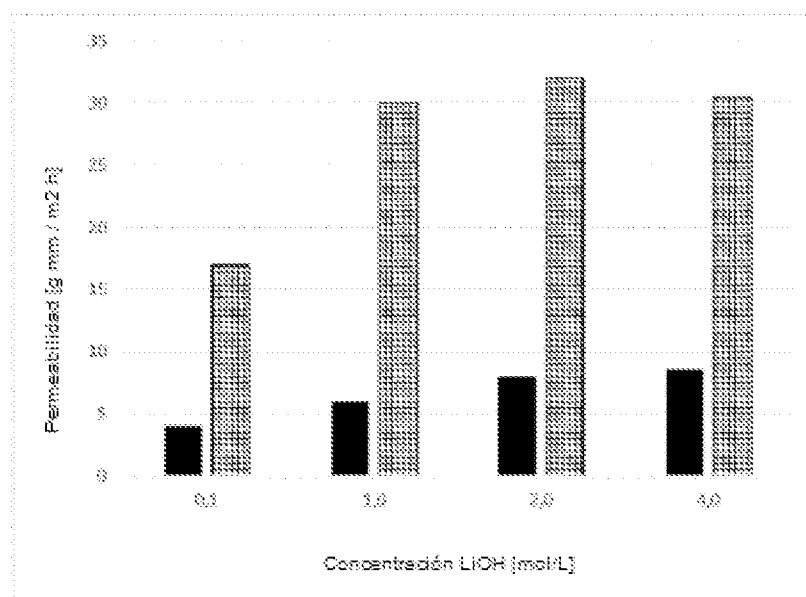


Fig. 4

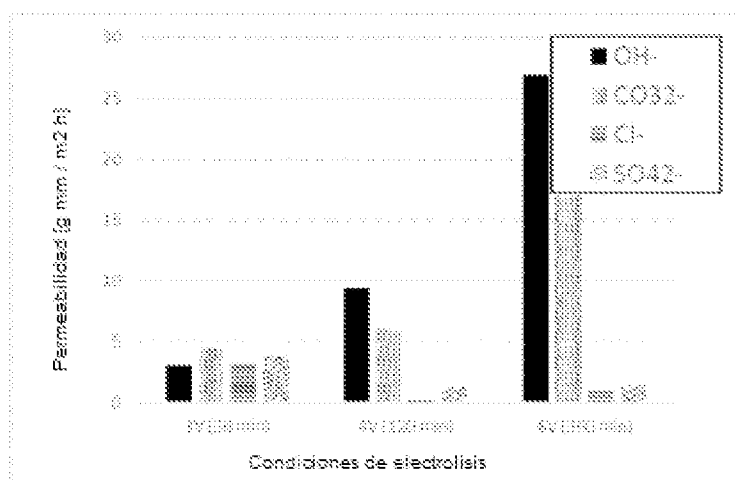


Fig. 5

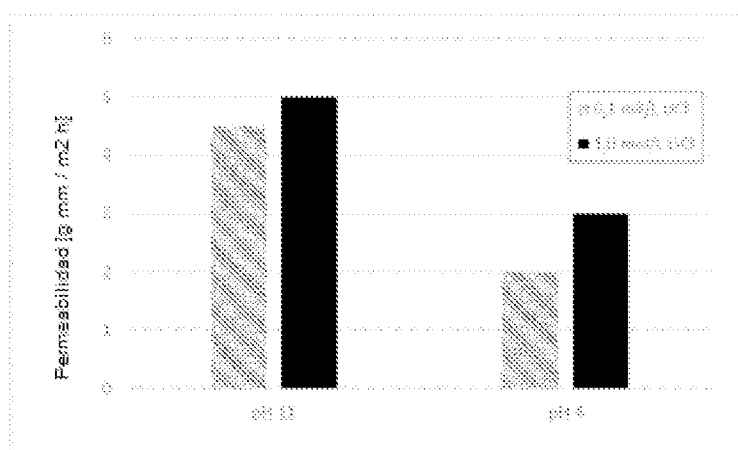


Fig. 6

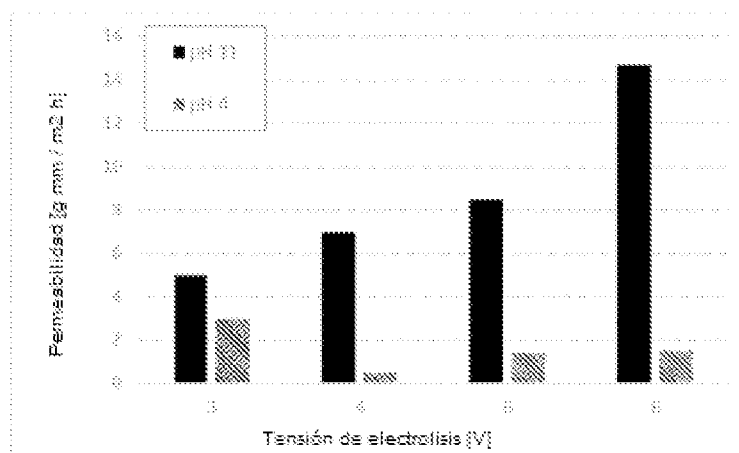


Fig. 7

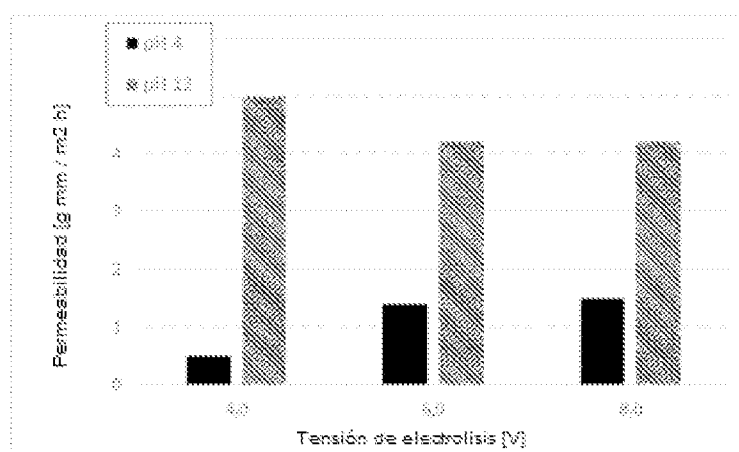


Fig. 8

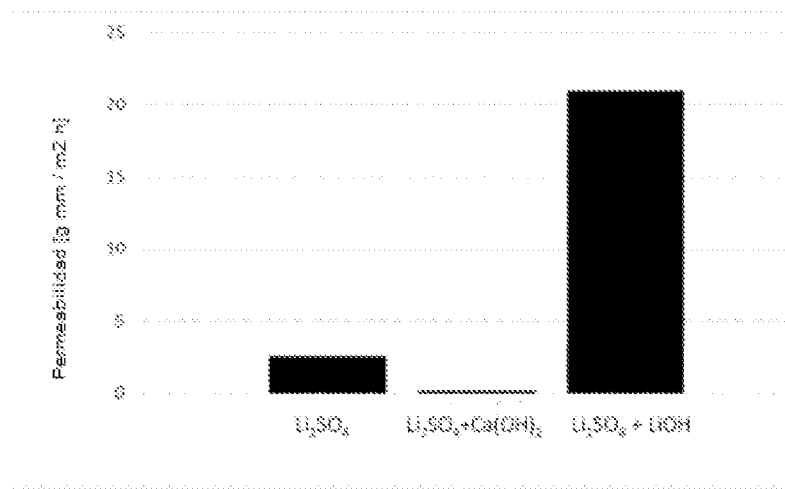


Fig. 9

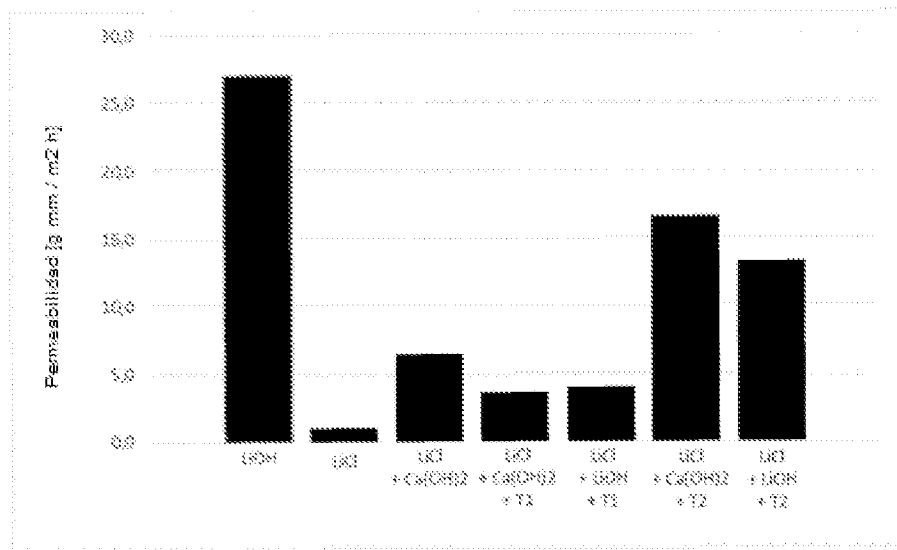


Fig. 10

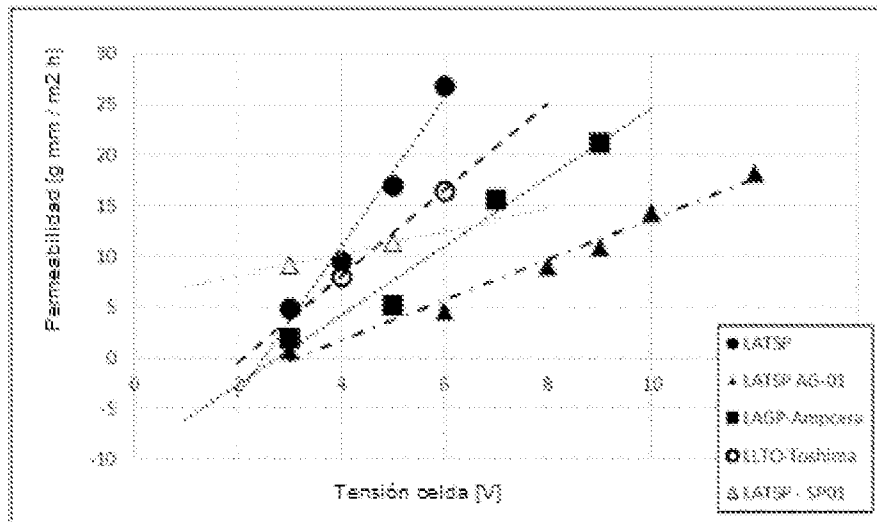


Fig. 11

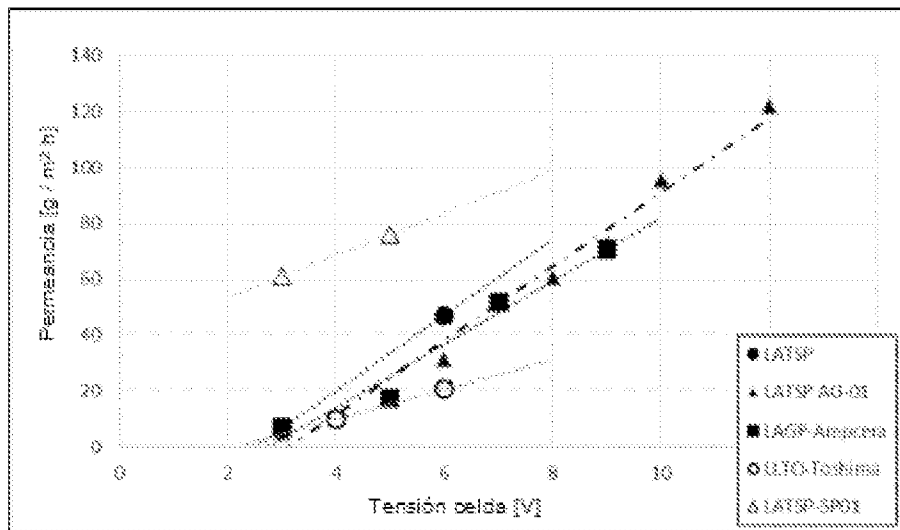


Fig. 12

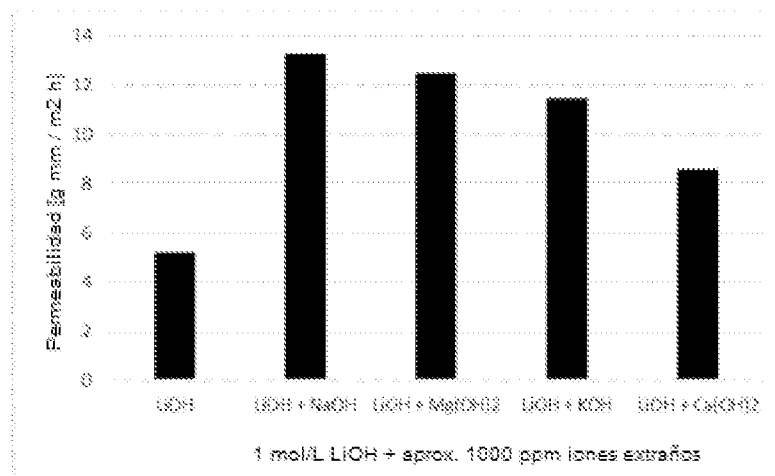


Fig. 13

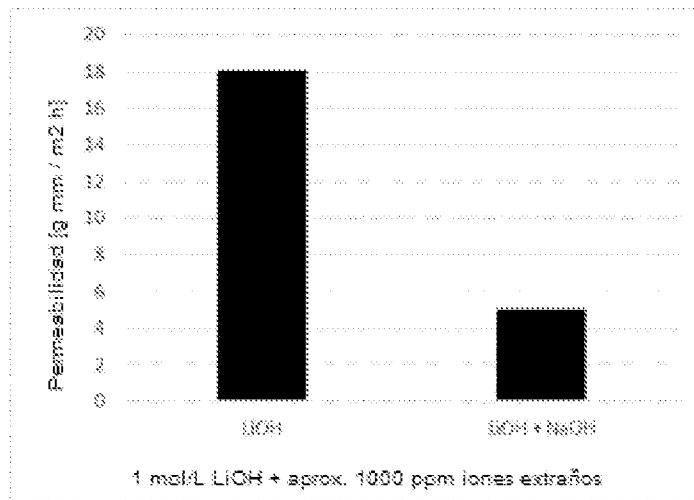


Fig. 14

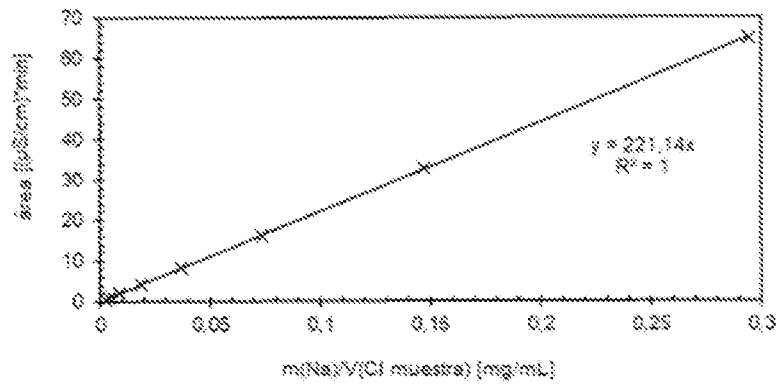


Fig. 15

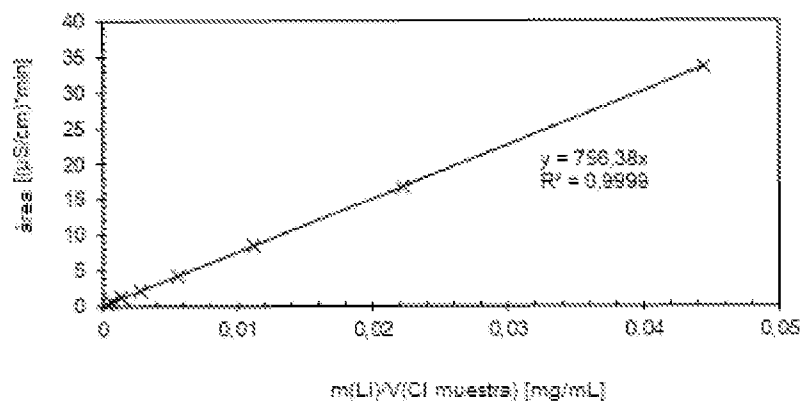


Fig. 16