

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 924**

51 Int. Cl.:

**C01B 25/30** (2006.01)

**C01B 25/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09013035 .2**

96 Fecha de presentación: **15.10.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2322473**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.05.2011**

54

Título: **Método para eliminar un material contaminante particulado de un material de fosfato de litio metal mixto particulado**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

**03.12.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**03.12.2012**

73 Titular/es:

**SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)  
Lenbachplatz 6  
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**VOGLER, CHRISTIAN DR.;  
BAUER, PETER y  
MICHOT, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

ES 2 391 924 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

Método para eliminar un material contaminante particulado de un material de fosfato de litio metal mixto particulado

5 La presente invención se refiere a un método para eliminar un material contaminante particulado de un material de fosfato de litio metal mixto particulado.

10 El uso de fosfatos de litio metales de transición mixtos sintéticos, especialmente fosfato de litio hierro ( $\text{LiFePO}_4$ ) como material de cátodo alternativo en baterías de ión litio se conoce de la técnica anterior y se somete a numerosos esfuerzos de investigación. Esto se describió por primera vez en A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. vol. 144 (1997) y también se dio a conocer, por ejemplo, en el documento US 5,910,382.

15 Hasta la fecha se han descrito varios métodos sintéticos para obtener fosfatos de litio metales de transición dopados y no dopados.

20 El documento WO 02/099913 A1 da a conocer un método sintético, en el que se evapora agua de una disolución acuosa equimolar de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  para producir una mezcla de sólidos, tras lo cual se descompone la mezcla de sólidos a una temperatura inferior a  $500^\circ\text{C}$  con el fin de producir un precursor de fosfato de Li/Fe mixto puro. Entonces se obtiene polvo de  $\text{LiFePO}_4$  de fase pura haciendo reaccionar el precursor a una temperatura inferior a  $800^\circ\text{C}$  en una atmósfera reductora.

25 También se conocen procedimientos de estado sólido de la técnica anterior. Los inconvenientes incluyen en primer lugar los altos costes de material de los productos químicos de partida (por ejemplo oxalato de hierro). También es considerable el consumo de gas protector durante el proceso de sinterización y se forman subproductos tóxicos, tales como CO, durante la sinterización. También se ha descubierto que la distribución de tamaño de partícula del producto así obtenido es a menudo muy amplia y bimodal. Se conocen más procedimientos de producción, por ejemplo, de los documentos WO 02/083555, EP 1 094 523 A1, US 2003/0124423 y Franger *et al.*, Journal of Power Sources 119-121 (2003), págs. 252-257.

30 El documento JP 2002-151082 A describe el fosfato de litio hierro, procedimientos para producirlo y una batería secundaria que lo usa. El procedimiento para producir fosfato de litio hierro se caracteriza porque se mezclan entre sí un compuesto de litio, un compuesto de hierro divalente y un compuesto de ácido fosfórico de tal manera que al menos la razón molar de los iones hierro divalentes y los iones ácido fosfórico es de aproximadamente 1:1, y la mezcla se hace reaccionar en un intervalo de temperatura desde al menos  $100^\circ\text{C}$  hasta como máximo  $200^\circ\text{C}$  en un depósito cerrado herméticamente con la adición de un disolvente polar y un gas inactivo. El fosfato de litio hierro obtenido de esta manera puede entonces triturarse físicamente.

35 Aunque el fosfato de litio hierro utilizable puede obtenerse ya usando los procedimientos según la técnica anterior, no obstante dichos procedimientos de producción tienen el inconveniente de que no es posible obtener fosfato de litio hierro pulverulento con un tamaño de partícula muy pequeño y una distribución de tamaño de partícula muy estrecha.

40 En el documento US 2007/0054187 A1 se describe un procedimiento para producir fosfatos de litio metal mixtos, como por ejemplo fosfato de litio hierro, evitando dichos inconvenientes de la técnica anterior y en particular proporcionando un material que es especialmente adecuado para electrodos de baterías recargables.

45 El procedimiento según el documento US 2007/0054187 A1 se lleva a cabo produciendo una mezcla precursora que contiene al menos una fuente de  $\text{Li}^+$ , al menos una fuente de  $\text{M}^{2+}$  y al menos una fuente de  $\text{PO}_4^{3-}$ , en el que M comprende al menos un metal de la primera serie de transición, con el fin de formar un precipitado y producir de ese modo una suspensión precursora, dispersando o moliendo la suspensión o mezcla precursora hasta que el valor de  $D_{90}$  de partículas en un precipitado de la suspensión o mezcla precursora es inferior a  $50\ \mu\text{m}$  y obteniendo  $\text{LiMPO}_4$  a partir de la suspensión o mezcla precursora mediante reacción en condiciones hidrotérmicas.

50 Los productos de  $\text{LiMPO}_4$  obtenidos según el documento US 2007/0054187 A1 tienen propiedades satisfactorias para usarlos como materiales de electrodo de baterías recargables.

55 Sin embargo, cuando se usan los productos de  $\text{LiMPO}_4$  obtenidos según el documento US 2007/0054187 A1 en la práctica, se ha observado que las celdas de ión litio producidas con dichos productos de  $\text{LiMPO}_4$  experimentan a veces un aumento de la tasa de fallo y autodescarga. Cuando se analizaron los productos de  $\text{LiMPO}_4$  usados para dichas celdas de ión litio, se encontró que incluían contaminaciones particuladas, en particular contaminaciones particuladas metálicas y/u oxidicas (óxido), como por ejemplo Fe y óxidos de Fe en el caso de  $\text{LiFePO}_4$ , que tienen un tamaño de partícula promedio que está por encima de dichos productos de  $\text{LiMPO}_4$ . La cantidad de dichas contaminaciones particuladas estaba en un intervalo de 1 ppm a 10 ppm, basándose en el producto de  $\text{LiMPO}_4$ .

60 Con el fin de disminuir o excluir preferiblemente la aparición de un aumento de la tasa de fallo y autodescarga de las

celdas de ión litio producidas con dichos productos de  $\text{LiMPO}_4$ , existe una necesidad de proporcionar un método sencillo pero eficaz para eliminar dichas contaminaciones particuladas de dichos productos de  $\text{LiMPO}_4$ .

5 Según una técnica convencional para eliminar contaminaciones particuladas de material particulado, en la que las contaminaciones particuladas tienen un tamaño de partícula mayor que el del material particulado, el material particulado contaminado en un lecho fluidizado se hace pasar de manera continua a través de un dispositivo de tamización, como por ejemplo un ciclón o una rueda de tamización. Según esta técnica, las partículas más finas del material particulado se separan de las partículas gruesas de las contaminaciones particuladas, que se rechazan al lecho fluidizado. En el caso de que el material particulado contaminado se muele antes de que se fluidice/tamice, también se sabe que las contaminaciones particuladas difíciles de moler como partículas de metal no pasan el tamiz tan fácilmente como el producto principal ya que siguen siendo más grandes y pueden por tanto acumularse más o menos en el lecho fluidizado.

15 Cuando se aplicó la técnica convencional comentada anteriormente para eliminar un material contaminante particulado de un material de fosfato de litio metal mixto particulado resultó que la técnica convencional no era lo suficientemente eficaz como para eliminar una gran cantidad, preferiblemente de manera esencial todo el material contaminante particulado de un material de fosfato de litio metal mixto particulado.

20 Por tanto, el problema subyacente a la presente invención era proporcionar un método adicional para eliminar un material contaminante particulado de un material de fosfato de litio metal mixto particulado.

El problema se resuelve mediante un método para eliminar un material contaminante particulado de un material de fosfato de litio metal mixto particulado, que comprende las etapas de

25 a) proporcionar un material de fosfato de litio metal mixto particulado, que incluye un material contaminante particulado y un fosfato de litio metal mixto particulado fino, que tiene la masa  $x \cdot m$ , en la que  $x \geq 100$ ,

30 b) alimentar el material de fosfato de litio metal mixto particulado a una fase de fluidización y fluidizarlo en la fase de fluidización,

c) alimentar el material de fosfato de litio metal mixto particulado fluidizado a una fase de tamización y hacerlo pasar a través de la fase de tamización,

35 d) interrumpir la alimentación del material de fosfato de litio metal mixto particulado a la fase de fluidización tras haber alimentado de 10 a 100 veces la masa  $m$  a la fase de fluidización,

e) fluidizar y tamizar el material presente en la fase de fluidización tras interrumpir la alimentación, hasta que la masa del material presente en la fase de fluidización alcanza del 10% al 100% de la masa  $m$  y

40 f) eliminar el material restante de la fase de fluidización,

en el que la secuencia de las etapas b) a f) se repite hasta que se ha procesado la masa total  $x \cdot m$ .

45  $m$  significa en el contexto de la presente invención el nivel de llenado (la masa promedio del material) de la cámara de lecho fluidizado usada en la fase de fluidización. Si se usan varias cámaras de lecho fluidizado, entonces  $m$  significa el nivel de llenado de todas las cámaras de lecho fluidizado.

50 Se ha encontrado sorprendentemente que según el presente método es posible eliminar un material contaminante particulado de un material de fosfato de litio metal mixto particulado de manera que la cantidad de material contaminante particulado restante en el material de fosfato de litio metal mixto particulado es inferior a 1 ppm del material de fosfato de litio metal mixto particulado, preferiblemente inferior a 0,1 ppm, más preferiblemente inferior a 0,02 ppm.

55 Según una realización preferida del presente método, la alimentación del material de fosfato de litio metal mixto particulado a la fase de fluidización se interrumpe tras haberse alimentado a la fase de fluidización de 20 a 85 veces, preferiblemente tras de 30 a 70 veces, en particular tras de 40 a 60 veces la masa  $m$ .

60 Según una realización preferida del presente método, el material presente en la fase de fluidización se fluidiza y se tamiza tras interrumpirse la alimentación, hasta que la masa del material presente en la fase de fluidización alcanza del 20% al 80%, preferiblemente del 30% al 70% y en particular del 40% al 60% de la masa  $m$ . La fase de fluidización se lleva a cabo preferiblemente en al menos una cámara de lecho fluidizado, en realizaciones adicionales de la invención pueden usarse varias, es decir, dos o más de tales cámaras de lecho fluidizado.

65 El material de fosfato de litio metal mixto particulado comprende un fosfato de litio metal mixto particulado fino y un material contaminante particulado.

## ES 2 391 924 T3

Según una realización preferida adicional del presente método, el fosfato de litio metal mixto se representa mediante la fórmula  $\text{LiMPO}_4$ , en la que M se selecciona de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, La y metales de tierras raras y combinaciones de los mismos.

5

También es posible que M represente en el compuesto  $\text{LiMPO}_4$  dos o más metales de transición. Por ejemplo, el hierro en  $\text{LiFePO}_4$  puede estar reemplazado parcialmente con uno u otros más metales más seleccionados del grupo anterior, como Mn, Co, Ni, Mg, Nb, Ta, Sc, Zr, Zn y metales de tierras raras.

10 Por tanto, según una realización preferida adicional del presente método, M se selecciona de Fe, Mn, Co y/o Ni.

Según una realización preferida adicional del presente método, M es Fe, es decir el fosfato de litio metal mixto es  $\text{LiFePO}_4$ .

15 Según una realización preferida adicional del presente método, M es Fe y el metal de transición adicional es Mg o Nb, es decir, el fosfato de litio metal mixto es  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$  o  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4$ , en la que  $x \leq 0,5$ .

Según todavía una realización preferida adicional del presente método el fosfato de litio metal mixto particulado fino consiste en partículas que tienen un valor de  $D_{90}$  de como máximo 25  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de como máximo 20  $\mu\text{m}$ , particularmente preferible de como máximo 15  $\mu\text{m}$ .

20

El valor de tamaño de partícula medio (promedio) ( $D_{50}$ ) de dichas partículas es preferiblemente inferior a 0,8  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a 0,7  $\mu\text{m}$ , en particular inferior a 0,6  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente inferior a 0,5  $\mu\text{m}$ . La distribución del tamaño de partícula es preferiblemente al menos sustancialmente una distribución normal (unimodal).

25

Se prefiere además que el valor de  $D_{10}$  de dichas partículas sea inferior a 0,35  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 0,40  $\mu\text{m}$ , pero también puede ser superior con distribuciones de tamaño de partícula estrechas, dependiendo del valor de  $D_{90}$ . El valor de  $D_{90}$  es preferiblemente inferior a 3,0  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ , en particular inferior a 2,0  $\mu\text{m}$ .

30

La distribución de tamaño de partícula del fosfato de litio metal mixto particulado fino es preferiblemente muy estrecha. Por consiguiente, la diferencia entre el valor de  $D_{90}$  y el valor de  $D_{10}$  es preferiblemente de no más de 2  $\mu\text{m}$ , preferiblemente no más de 1,5  $\mu\text{m}$ , en particular no más de 1  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente no más de 0,5  $\mu\text{m}$ .

35

La distribución de tamaño de partícula del  $\text{LiMPO}_4$  usado en el presente método se determina con dispersión de luz usando equipo disponible comercialmente. El experto en la técnica estará familiarizado con este método y en este contexto también se hace referencia a la descripción facilitada en los documentos JP 2002-151082 y WO 02/083555. En el presente caso, las distribuciones de tamaño de partícula se determinaron mediante un dispositivo de medición de la difracción láser (Mastersizer S, Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, DE) y el software del fabricante (versión 2.19) con una unidad de dispersión de muestra de pequeño volumen Malvern, DIF 2002, como unidad de medida. Se seleccionaron las siguientes condiciones de medición: Intervalo comprimido; longitud de haz activo 2,4 mm; intervalo de medición: 300 RF; de 0,05 a 900  $\mu\text{m}$ . La preparación y medición de las muestras se llevaron a cabo según las instrucciones del fabricante.

40

El valor de  $D_{90}$  indica el valor al cual el 90% de las partículas en la muestra medida tiene un diámetro de partícula que es más pequeño que o igual a este valor. Por consiguiente, el valor de  $D_{50}$  y el valor de  $D_{10}$  indican los valores a los cuales el 50% y el 10% de las partículas en la muestra medida tienen un diámetro de partícula más pequeño que o igual a estos valores.

50

Según una realización preferida adicional del presente método, el material contaminante particulado es un material metálico y/o un material de óxido de metal. La clase del material metálico y/o material de óxido de metal que forma el material contaminante particulado depende del fosfato de litio metal mixto particulado fino específico usado. Por ejemplo, en el caso de  $\text{LiFePO}_4$ , el material contaminante particulado incluirá partículas de Fe metálico y/u óxidos de hierro, como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc.

55

El tamaño de partícula promedio del material contaminante particulado es mayor que el tamaño de partícula promedio del fosfato de litio metal mixto particulado fino. En particular, el tamaño de partícula promedio del material contaminante particulado es de al menos 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de al menos 60  $\mu\text{m}$ , en particular de al menos 70  $\mu\text{m}$ .

60

Según una realización preferida adicional del presente método, la fase de fluidización es una cámara de lecho fluidizado. El experto es consciente de diseños de cámaras de lecho fluidizado adecuados para fluidizar el fosfato de litio metal mixto particulado fino contaminado descrito anteriormente. La fluidización puede lograrse o bien mediante aire o bien cualquier otro gas de fluidización habitual, que se inyecta por ejemplo mediante boquillas o mediante una

65

placa de distribución, o mediante impacto mecánico, por ejemplo mediante un sistema de rotor.

Además, como fase de tamización puede usarse cualquier dispositivo adecuado para clasificar partículas según su tamaño y/o densidad. Dispositivos adecuados para la fase de tamización son por tanto ruedas clasificadoras, un tamiz de corriente de aire y ciclones. Según una realización preferida adicional del presente método, el método comprende adicionalmente una etapa b1) de molienda del material de fosfato de litio metal mixto particulado en una fase de molienda entre las etapas a) y b) o entre las etapas b) y c).

La etapa de molienda sirve para desaglomerar las partículas del material de fosfato de litio metal mixto particulado con el fin de facilitar la eliminación de los materiales contaminantes particulados del fosfato de litio metal mixto particulado fino.

La fase de molienda se lleva a cabo preferiblemente mediante un molino de chorro. Para el fin de la presente invención, puede usarse cualquier molino de chorro que se considere adecuado por el experto.

Según una realización preferida todavía adicional del presente método, la fase de fluidización y la fase de tamización y opcionalmente la fase de molienda son fases separadas. En este caso, el polvo fluidizado puede transportarse mediante tubos transportadores neumáticos y/o mediante gravedad.

En una realización preferida adicional del presente método, la fase de fluidización, la fase de tamización y la fase de molienda opcional están integradas en un dispositivo. Para el fin de la presente invención, puede usarse cualquier dispositivo que incluya en combinación una fase de fluidización y una fase de tamización y opcionalmente una fase de molienda que se considere adecuado por el experto.

Por ejemplo, para llevar a cabo el presente método, puede usarse un molino de chorro del tipo "molino de chorros opuestos de lecho fluidizado AFG200" fabricado por Hosokawa Alpine AG, Augsburg, Alemania.

Según una realización preferida adicional del presente método, la fase de fluidización, la fase de tamización y la fase de molienda opcional incluyen revestimientos de caucho y/o partes de cerámica para protección frente al desgaste, con el fin de reducir el desgaste y por tanto alargar la vida de servicio de las fases correspondientes.

Ventajosamente, la fase de fluidización incluye una válvula de expulsión automática para eliminar el contenido de la fase de fluidización en la etapa f).

La válvula de expulsión automática sirve para eliminar de manera regular el contenido completo de la fase de fluidización con el fin de lograr el efecto de eliminación de contaminantes del presente método.

Además, ya que el grado de llenado de la cámara de lecho fluidizado puede influir en la eficacia de la fase de tamización, se prefiere un control del grado de llenado por medio de control del peso, control de la demanda de energía de la fase de tamización o cualquier otro tipo de control adecuado para este fin.

A continuación, se explica la invención en más detalle, en la que el ejemplo y las figuras no pretenden limitar el alcance de la invención.

La Fig. 1A muestra una imagen de MEB/BSE (BSE = obtención de imágenes por retrodispersión de electrones, "*back scattered electron imaging*") de una muestra del producto final obtenido en el ejemplo.

La Fig. 1B muestra una imagen de MEB/BSE de una muestra del residuo de lecho fluidizado obtenido en el ejemplo.

La Fig. 2A muestra una imagen de MEB/BSE de una muestra del producto final obtenido en el ejemplo comparativo.

La Fig. 2B muestra una imagen de MEB/BSE de una muestra del residuo de lecho fluidizado obtenido en el ejemplo comparativo.

## Ejemplo

Se trataron de manera continua según el presente método 5000 kg (masa  $x \cdot m$ , en la que  $x = 500$ ) de un material de fosfato de litio hierro particulado obtenido según el método descrito en el documento US 2007/0054187 A1 como material de fosfato de litio metal mixto particulado en un molino de chorros opuestos de lecho fluidizado AFG200 (fabricado por Hosokawa Alpine AG, Augsburg, Alemania). El molino de chorro estaba equipado con una rueda clasificadora de cerámica a prueba de desgaste y con boquillas de inyección de aire y un tubo de salida de producto también fabricadas de cerámica. La cámara de molienda y todos los demás tubos de conducción de producto asociados se protegieron frente al desgaste mediante un recubrimiento de caucho Vulkollan.

Los parámetros de molienda usados fueron los siguientes:

## ES 2 391 924 T3

Diámetro de boquilla:	5 mm
Presión de aire:	2,5 bar
Presión dentro de la fase de tamización:	1 atm (1013 hPa)
Velocidad de rotación de la rueda clasificadora:	7530 rpm
Nivel de llenado de la cámara de lecho fluidizado:	10 kg (es decir, masa m)

5 Se inició el tratamiento alimentando de manera continua el material de fosfato de litio hierro particulado al molino de chorro. Tras haberse alimentado 500 kg (50 veces la masa m) del material de fosfato de litio hierro particulado al molino de chorro, se continuó el procedimiento sin alimentación adicional del material fosfato de litio hierro particulado al molino de chorro hasta que se redujo el contenido de la cámara de lecho fluidizado hasta 5 kg (50% de la masa m). Tras esto se abrió el molino de chorro y se eliminaron completamente los 5 kg de polvo residual de la cámara de lecho fluidizado y se desecharon. Se repite el mismo procedimiento, es decir, el tratamiento de 500 kg, respectivamente, para los 4500 kg restantes de fosfato de litio hierro particulado fino.

10 Se sometió a prueba una muestra de 500 g del producto final para determinar la contaminación por partículas magnéticas según el siguiente método de prueba:

15 En una botella de plástico cilíndrica de 2 litros, se dispersaron 500 g del material de muestra en 1000 ml de agua destilada junto con un imán de bola que tenía un diámetro de 12,7 mm (material: NdFeB N35, superficie: Ni-Cu-Ni, densidad de flujo magnético: de 11700 a 12100 Gauss). Se separa el imán de bola de la suspensión espesa sin tocar las regiones de polos magnéticos, se aclara con agua destilada y se limpia en un baño ultrasónico, en el que el flujo de agua se dirige de manera que el material magnético adherente al imán se concentra en los polos, en los que la densidad de flujo magnético tiene un valor máximo. Tras esto se seca el imán de bola en un horno de laboratorio a una temperatura inferior a 90°C. Se prensan ambos polos en un soporte de muestra de MEB dotado de una película conductora pegada con el fin de transferir las partículas magnéticas al soporte de muestra para un análisis de MEB. El análisis se realiza en el modo detector de BSE con el fin de poder distinguir entre partículas oxídicas o metálicas magnéticas (contraste de BSE de color blanco brillante a gris brillante) y partículas de fosfato de litio hierro adherentes (contraste de BSE de color gris oscuro).

25 La Fig. 1A muestra una imagen de MEB/BSE de una muestra de dicho producto final. Las partículas de color gris oscuro en el centro de la imagen son partículas de producto de fosfato de litio hierro particulado fino que se adhieren a un imán de bola usado en el método de prueba a pesar del procedimiento de lavado, ya que el fosfato de litio hierro es un material paramagnético fuerte. La imagen de MEB/BSE sólo muestra unas pocas partículas brillantes, lo que indica una muy pequeña contaminación por partículas magnéticas metálicas o principalmente oxídicas.

30 El análisis cuantitativo de la muestra muestra que el producto final incluye una muy baja cantidad inferior a 0,02 ppm de material contaminante particulado, que consiste predominantemente en óxido ferroso  $Fe_3O_4$ .

35 Además, se sometió a prueba una segunda muestra de 500 g de los últimos 5 kg de residuo eliminados de la cámara de lecho fluidizado al final del tratamiento de molienda de los 5000 kg completos para determinar la contaminación por partículas magnéticas según el mismo método de prueba.

40 La Fig. 1B muestra una imagen de MEB/BSE de la segunda muestra, en la que el imán de bola portaba una considerable cantidad de partículas magnéticas (<10 ppm % en peso de material contaminante particulado (predominantemente acero inoxidable de Fe-Cr-Ni y óxido ferroso  $Fe_3O_4$ ). Esto demuestra que había una cantidad considerable de partículas contaminantes magnéticas en la cámara de lecho fluidizado, pero se rechazaron las partículas respectivas mediante la fase de tamización, porque la eliminación intermitente del residuo del molino redujo considerablemente el nivel de acumulación de materiales contaminantes particulados.

45 La prueba anterior muestra que el presente método proporciona un producto de fosfato de litio hierro particulado fino que incluye una muy baja cantidad de materiales de contaminación particulados con una pérdida de sólo aproximadamente el 1% del producto tratado mediante el presente método.

### Ejemplo comparativo

50 Se trataron de manera continua 5000 kg de fosfato de litio hierro particulado fino obtenido según el método dado a conocer en el documento US 2007/0054187 A1 como material de fosfato de litio metal mixto particulado con el mismo molino de chorro y los mismos parámetros de molienda que en el ejemplo, excepto porque el molino de chorro no se detuvo y no se vació su cámara de lecho fluidizado durante la molienda de los 5000 kg completos de material de fosfato de litio hierro particulado.

60 Se sometieron a prueba 500 g del producto final que se hicieron pasar a través del molino de chorro al final del tratamiento de molienda de los 5000 kg completos para determinar la contaminación por partículas magnéticas según el método de prueba descrito anteriormente.

La Fig. 2A muestra una imagen de MEB/BSE de una muestra de dicho producto final. Las partículas de color gris

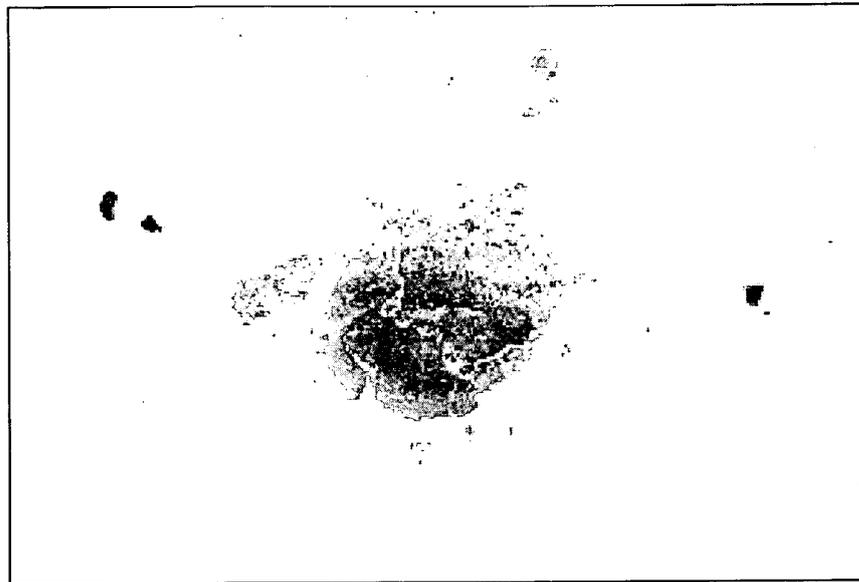
- oscuro son de nuevo partículas de producto de fosfato de litio hierro particulado fino. Sin embargo, existe una gran cantidad de partículas brillantes visibles en la imagen de MEB/BSE, lo que indica una alta contaminación por partículas magnéticas metálicas u oxídicas. La Fig. 2A también muestra que algunos de estos materiales contaminantes particulados son extremadamente grandes (más de 50  $\mu\text{m}$ ) y por tanto son mucho más grandes que el tamaño de corte típico de la fase de tamización. Por tanto, debido a la probabilidad pequeña pero todavía considerable de que partículas metálicas u oxídicas grandes pasen la fase de tamización en combinación con una acumulación de las mismas y por tanto un alto porcentaje de tales partículas en el lecho de polvo fluidizado, muchas partículas contaminantes podrían permanecer en el producto final.
- 5
- 10 Además, se sometieron a prueba 500 g de los últimos 5 kg de residuo eliminados de la cámara de lecho fluidizado al final del tratamiento de molienda de los 5000 kg completos para determinar la contaminación por partículas magnéticas según el mismo método de prueba.
- 15 La Fig. 2B muestra una imagen de MEB/BSE de una muestra de dicho residuo, en la que el imán de bola portaba una cantidad muy grande partículas magnéticas. Esto demuestra que había una fuerte acumulación de partículas magnéticas en la cámara de lecho fluidizado, lo que promueve el paso de materiales contaminantes particulados a través de la fase de tamización sin haberse eliminado intermitente con los residuos del molino.
- 20 La prueba anterior muestra que el presente método proporciona un producto de fosfato de litio hierro particulado que incluye una muy baja cantidad de materiales contaminantes particulados con una pérdida de sólo aproximadamente el 1% del producto de partida, tratado mediante el presente método.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para eliminar un material contaminante particulado de un material de fosfato de litio metal mixto particulado, que comprende las etapas de
  - a) proporcionar un material de fosfato de litio metal mixto particulado, que incluye un material contaminante particulado y un fosfato de litio metal mixto particulado fino, que tiene la masa  $x \cdot m$  ( $x > 100$ ),
  - b) alimentar el material de fosfato de litio metal mixto particulado a una fase de fluidización y fluidizarlo en la fase de fluidización, mientras que el material fluidizado en la fase fluidizada tiene la masa promedio  $m$ ,
  - c) alimentar el material de fosfato de litio metal mixto particulado fluidizado a una fase de tamización y hacerlo pasar a través de la fase de tamización,
  - d) interrumpir la alimentación del material de fosfato de litio metal mixto particulado a la fase de fluidización tras haber alimentado de 10 a 100 veces la masa  $m$  a la fase de fluidización,
  - e) fluidizar y tamizar el material presente en la fase de fluidización tras interrumpir la alimentación, hasta que la masa del material presente en la fase de fluidización alcance del 10% al 100% de la masa  $m$  y
  - f) eliminar el material restante de la fase de fluidización,

en el que se repite la secuencia de etapas b) a f) hasta que se ha procesado la masa total  $x \cdot m$ .
2. Método según la reivindicación 1, en el que la alimentación del material de fosfato de litio metal mixto particulado a la fase de fluidización se interrumpe tras haberse alimentado de 30 a 70 veces la masa  $m$  a la fase de fluidización.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el material presente en la fase de fluidización se fluidiza y se tamiza tras interrumpir la alimentación, hasta que la masa del material presente en la fase de fluidización alcanza del 20% al 80% de la masa  $m$ .
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el fosfato de litio metal mixto se representa mediante la fórmula  $\text{LiMPO}_4$ , en la que M se selecciona de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, La y metales de tierras raras.
5. Método según la reivindicación 4, en el que M se selecciona de Fe, Mn, Co y/o Ni y mezclas de los mismos.
6. Método según la reivindicación 5, en el que M es Fe.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el fosfato de litio metal mixto particulado fino consiste en partículas que tienen un valor de  $D_{90}$  de como máximo 25  $\mu\text{m}$ .
8. Método según la reivindicación 7, en el que las partículas tienen un valor de  $D_{50}$  inferior a 0,8  $\mu\text{m}$ .
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material contaminante particulado es un material metálico y/o de óxido.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la fase de fluidización es una cámara de lecho fluidizado.
11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el método comprende adicionalmente una etapa b1) de moler el material de fosfato de litio metal mixto particulado en una etapa de molienda entre las etapas a) y b) o entre b) y c).
12. Método según la reivindicación 11, en el que la etapa de molienda se lleva a cabo con un molino de chorro.
13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la fase de fluidización y la fase de tamización y opcionalmente la fase de molienda son fases separadas.
14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la fase de fluidización, la fase de tamización y la fase de molienda opcional están integradas en un dispositivo.
15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la fase de fluidización incluye una válvula de expulsión automática para eliminar el contenido de la fase de fluidización en la etapa f).

**Fig. 1A**

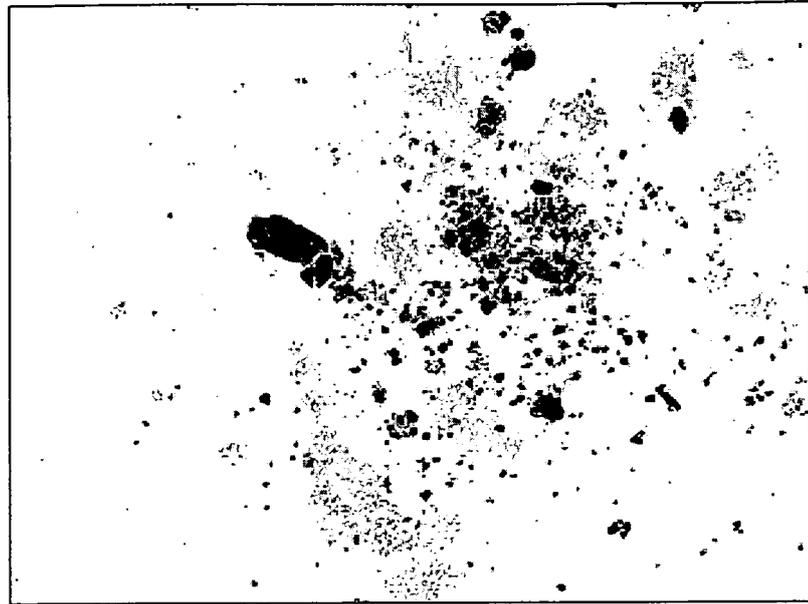


100 μm

**Fig. 1B**



**Fig. 2A**



300  $\mu\text{m}$

**Fig. 2B**

