

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 974**

51 Int. Cl.:

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04803141 .3**

96 Fecha de presentación: **14.11.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1682446**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54 Título: **Fosfato de metal de litio, método para producir el mismo y su utilización como material de electrodo**

30 Prioridad:

14.11.2003 DE 10353266

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

03.01.2013

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

03.01.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NUSPL, GERHARD;
WIMMER, LUCIA y
EISGRUBER, MAX**

74 Agente/Representante:

CANELA GIMÉNEZ, María Teresa

ES 2 393 974 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

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de fosfato de hierro y litio, al material disponible posteriormente con un tamaño muy reducido de partículas y una estrecha distribución de dicho tamaño, así como a su utilización, en particular, en una batería secundaria.

5 Del estado de la técnica se conoce la utilización de fosfato de hierro y litio sintético (LiFePO_4) como material catódico alternativo en baterías de iones de litio. Esto se describió por primera vez en A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. Vol. 144 (1977) y se divulga también, por ejemplo, en el documento US 5,910,382.

10 La utilización de fosfatos como el fosfato de hierro y litio como electrodo positivo para baterías secundarias de litio se describe igualmente en el documento WO 02/099913 A1, donde para lograr una fabricación a partir de una solución acuosa equimolar de Li^+ , Fe^{3+} y PO_4^{3-} el agua se evapora y se fabrica una mezcla sólida, descomponiéndose después dicha mezcla a una temperatura inferior a 500°C para generar un precursor puro de fosfato de Fe y Li y, después, se obtiene un polvo de LiFePO_4 mediante conversión del precursor a una temperatura inferior a 800°C en atmósfera reductora.

15 Del estado de la técnica se conocen otros procedimientos de sinterización. Sus desventajas son, por una parte, los altos costes del material de los productos químicos de base (por ejemplo, oxalato de hierro). Además, el consumo de gas protector durante el proceso de sinterización es considerable y se generan subproductos tóxicos como CO durante la sinterización. También se ha constatado que, a menudo, la distribución del tamaño de partículas del producto es muy amplia y bimodal. Otros procedimientos de fabricación se conocen, por
20 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), pág. 252 - 257.

También el documento JP 2002-151082 A describe un fosfato de hierro y litio, su procedimiento de fabricación y una batería secundaria que lo utiliza. El procedimiento de fabricación del fosfato de hierro y litio se caracteriza por que un compuesto de litio, un compuesto de hierro bivalente y un compuesto de ácido fosfórico se mezclan
25 de tal modo que la relación molar entre los iones de hierro bivalente y los iones de ácido fosfórico es al menos de aprox. 1:1 y la mezcla se hace reaccionar en un recipiente herméticamente cerrado en un margen de temperatura de entre mín. 100°C y máx. 200°C incorporando un disolvente polar y un gas inactivo. A continuación se puede desintegrar físicamente el fosfato de hierro y litio obtenido.

30 Aunque con este procedimiento según el estado de la técnica se puede obtener fosfato de hierro y litio de gran utilidad, los procedimientos de fabricación convencionales presentan la desventaja de que no es posible obtener fosfato de hierro y litio en forma de polvo con un tamaño muy reducido de partículas y una distribución muy estrecha de dicho tamaño.

35 Por este motivo, existe una gran demanda de procedimientos de fabricación adecuados de un fosfato de hierro y litio con un tamaño muy reducido de partículas y una distribución muy estrecha de dicho tamaño que se pueda integrar bien en el material del electrodo de una batería secundaria presentando excelentes propiedades electroquímicas.

La finalidad de la presente invención consistía entonces en poner a disposición un procedimiento de fabricación de fosfato de hierro y litio que evitase las desventajas del estado de la técnica y proporcionase un material especialmente adecuado, sobre todo para electrodos de baterías recargables.

40 Dicha finalidad se logra conforme a la invención con el procedimiento según la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se indican perfeccionamientos ventajosos o preferentes.

45 El procedimiento según la invención también se puede emplear, además de para la fabricación de LiFePO_4 , para fabricar otros compuestos de la fórmula aditiva general LiMPO_4 , donde M representa al menos un metal de la primera serie de transición. En términos generales, M representa al menos un metal seleccionado de entre el grupo formado por Fe, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr y La. M se selecciona de forma especialmente preferente de entre Fe, Mn, Co y/o Ni. Sin embargo, M comprende preferentemente al menos Fe.

50 M también puede representar dos o más metales de transición en el compuesto LiMPO_4 ; por ejemplo, el hierro en LiFePO_4 se puede sustituir parcialmente por uno o varios metales diferentes seleccionados de entre el grupo indicado anteriormente, por ejemplo, por Zn. LiFePO_4 resulta especialmente preferente. De acuerdo con el procedimiento según la invención, LiMPO_4 se obtiene preferentemente en fase pura.

Según la invención ha resultado sorprendente que en un procedimiento de fabricación de LiMPO_4 se puedan obtener una distribución muy estrecha del tamaño de partículas y un tamaño muy reducido de partículas del producto final, LiMPO_4 , mediante un tratamiento intensivo de dispersión o de trituración de una mezcla o

suspensión de precursor que contenga al menos una fuente de Li^+ , al menos una fuente de M^{2+} y al menos una fuente de PO_4^{3-} .

5 El empleo según la invención del tratamiento de dispersión o de trituración de la mezcla de precursor provoca una mezcla intensa y, al mismo tiempo, una desaglomeración o reducción de los agregados de partículas en la suspensión. Esto no se logra mediante una agitación convencional a baja velocidad.

10 Para realizar el tratamiento de dispersión o de trituración según la invención se puede utilizar cualquier dispositivo que al especialista le parezca adecuado para generar fuerzas suficientes de cizallamiento o turbulencias que puedan provocar una mezcla intensa y, al mismo tiempo, una desaglomeración o reducción de los agregados de partículas en la suspensión de tal modo que se obtenga un valor D90 inferior a 50 μm . Los dispositivos preferentes comprenden dispersantes (con o sin rotores de bomba), Ultraturrax, molinos como molinos coloidales o molinos Manton-Gaulin, mezcladores intensivos, bombas centrífugas, mezcladores en línea, toberas mezcladoras como toberas de inyector o equipos ultrasónicos. El especialista conoce dichos dispositivos como tales. Los ajustes necesarios para obtener el efecto deseado sobre el tamaño medio de partículas en la suspensión de precursor (véase más arriba) se pueden determinar según el tipo de dispositivo basándose en ensayos rutinarios.

15 En muchos casos, la entrada de potencia en la suspensión de precursor dentro del tratamiento de dispersión o de trituración según la invención es de al menos 5 kW/m^3 de la mezcla o suspensión a tratar y, en particular, al menos 7 kW/m^3 . Esta entrada de potencia se puede determinar de la manera conocida en función del dispositivo, por ejemplo, si se utiliza un agitador Ultra-Turrax, basándose en la fórmula $P = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot M$, representando M el par de giro y n el número de revoluciones.

20 Según otra forma de realización preferente conforme a la invención, la entrada de potencia en la suspensión de precursor dentro del tratamiento de dispersión o de trituración según la invención es de al menos 5 kWh/m^3 de la mezcla o suspensión a tratar y, en particular, al menos 7 kWh/m^3 . Aquí se respetan también preferentemente, aunque no obligatoriamente, los valores anteriores de la entrada de potencia.

25 También resulta sorprendente que mediante una desintegración del LiMPO_4 final en lugar del tratamiento de dispersión o de trituración durante la fabricación según la invención no se logren las correspondientes propiedades ventajosas del polvo de LiFePO_4 , ni siquiera cuando se intentan obtener distribuciones comparables del tamaño de partículas.

30 Se supone que, sin que la invención quede limitada a este mecanismo teórico, durante el tratamiento de dispersión o de trituración según la invención se inhiben especialmente los grandes aglomerados cristalinos que se forman primero en la fabricación de la suspensión de mezcla, o al menos se reducen después de su formación. Estos aglomerados cristalinos también se pueden atribuir (en parte) a fosfatos de Li^+ y M^{2+} como productos intermedios que, según la concentración, pueden provocar un aumento de la viscosidad debido a la formación de placas o aglomerados cristalinos de mayor tamaño. Según una forma de realización especialmente preferente conforme a la invención, también se pueden utilizar para el tratamiento de dispersión de la mezcla o suspensión de precursor aquellos dispositivos cuyo elevado efecto de mezcla (o efecto de cizallamiento) sea suficiente para inhibir la formación de grandes cristalitas o aglomerados de cristalitas en la mezcla o suspensión y, al mismo tiempo, lograr una mayor tasa de nucleación. Ya se han mencionado anteriormente ejemplos no restrictivos de dispositivos adecuados.

35 40 Las placas o agregados cristalinos indicados también pueden aparecer mediante la precipitación de un determinado producto de partida (precursor) a partir de una fuente de Li^+ soluble, una fuente de M^{2+} soluble y la fuente de PO_4^{3-} (soluble). En el siguiente ejemplo de la invención se prepara, por ejemplo, una solución acuosa de una fuente de Fe^{2+} , en particular, una solución acuosa de heptahidrato de sulfato de hierro (II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, y una fuente de PO_4^{3-} líquida, en particular, ácido fosfórico al 85%, y se precipita un sedimento fresco de vivianita (hidrato de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) con la adición lenta de una fuente acuosa de Li^+ , en particular, una solución acuosa de LiOH . Es preferible que el tratamiento de dispersión o de trituración inhiba o reduzca la formación de grandes placas o aglomerados cristalinos desde que se forma un cristal por primera vez hasta que finaliza la precipitación. Antes del posterior tratamiento hidrotérmico preferente, utilizando el agregado de dispersión o de trituración se dispone de una mezcla o suspensión homogénea de precursor, preferentemente con un porcentaje de sólidos que contiene vivianita (dado el caso, impregnada con iones de Li^+), fosfato de litio y/o hidróxidos de hierro. Estos productos intermedios no se deben aislar. La unión y/o precipitación de la mezcla o suspensión de precursor se puede realizar preferentemente en el recipiente hidrotérmico (procedimiento en un solo frasco).

45 50 55 Con el tratamiento de dispersión o de trituración según la invención se garantiza que la precipitación transcurra de una manera muy homogénea y que se produzca una mezcla homogénea de muchos núcleos cristalinos pequeños con aproximadamente el mismo tamaño. Estos núcleos cristalinos se pueden convertir después, sobre todo en un tratamiento hidrotérmico posterior, en cristales muy uniformes del producto final ZiMPO_4 con una distribución muy estrecha del tamaño de partículas. En principio, en lugar del tratamiento hidrotérmico, en el

marco de la invención también es posible realizar un secado y una posible sinterización del sedimento de la mezcla de precursor después del tratamiento de dispersión o de trituración según la invención, dado el caso, tras separar la lejía madre, por ejemplo, mediante filtración y/o centrifugado. No obstante, el tratamiento hidrotérmico es preferente y proporciona los mejores resultados.

- 5 Por lo tanto, para lograr el efecto deseado, el tratamiento de dispersión o de trituración según la invención se puede emplear preferentemente antes o durante la precipitación de un sedimento de la mezcla de precursor para inhibir o desintegrar y homogeneizar la formación de grandes núcleos o aglomerados cristalinos. Aquí se debe obtener un valor D90 inferior a 50 μm de las partículas de la suspensión. Resulta preferente un valor D90 máximo de 25 μm de las partículas de la suspensión de precursor, en particular, un valor máximo de 20 μm y, de forma especialmente preferente, un valor máximo de 15 μm , pues así se han observado las mejores propiedades del producto terminado.

Según una forma de realización conforme a la invención, el tratamiento de dispersión o de trituración según la invención también se puede emplear después de la precipitación de un sedimento de la mezcla de precursor siempre y cuando se obtenga el valor D90 indicado anteriormente.

- 15 Asimismo, resulta sorprendente que el tratamiento de dispersión o de trituración según la invención se deba realizar preferentemente antes de la conversión definitiva en fosfato de hierro y litio, en particular, antes de finalizar el tratamiento hidrotérmico posterior a la precipitación de la mezcla de precursor, para obtener resultados óptimos. Sin embargo, como tratamiento de dispersión o de trituración según la invención se considera un tratamiento de una mezcla de precursor tanto antes como durante un tratamiento hidrotérmico.

- 20 Una de las principales ventajas del procedimiento según la invención es que la distribución del tamaño de partículas del LiMPO_4 fabricado se puede controlar con una reproducibilidad especialmente buena y, por lo tanto, también se pueden mantener las buenas propiedades electroquímicas de forma estable sin grandes variaciones.

- 25 En principio, la elección de la fuente de Li^+ , la fuente de M^{2+} y la fuente de PO_4^{3-} no está limitada en la presente invención. Se pueden utilizar todos los materiales de partida habituales para el especialista o que éste considere adecuados. Se pueden emplear los más diversos compuestos de litio, compuestos bivalentes de M y compuestos de ácido fosfórico combinándolos adecuadamente como materiales sintéticos básicos. Resultan preferentes sales o compuestos solubles de Li y M, así como fuentes de PO_4 líquidas o solubles. Como ejemplos de compuestos de litio adecuados se pueden mencionar, sin limitaciones, fluoruro de litio, cloruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio, carbonato de litio, hidróxido de litio o fosfato de litio, entre otros. LiOH resulta especialmente preferente.

- 30 Como ejemplos de compuestos bivalentes de M, en este caso, por ejemplo, con $\text{M} = \text{Fe}$ se pueden mencionar, sin limitaciones, fluoruro de hierro, cloruro de hierro, bromuro de hierro, yoduro de hierro, sulfato de hierro, fosfato de hierro, nitrato de hierro y sales de organilo de hierro como oxalato de hierro o acetato de hierro, entre otros. El sulfato de hierro resulta especialmente preferente. Si M representa un metal diferente a Fe, se pueden utilizar los compuestos análogos.

- 35 Como ejemplos de compuestos de ácido fosfórico se pueden mencionar, sin limitaciones, ácido ortofosfórico, ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico, ácido trifosfórico, ácido tetrafosfórico, hidrogenofosfatos o dihidrogenofosfatos como fosfato de amonio o dihidrogenofosfato de amonio, fosfato de litio o fosfato de hierro o cualquier otra mezcla de éstos, entre otros. El ácido fosfórico resulta especialmente preferente.

- 40 Además, si se utiliza LiOH como fuente de Li^+ y ácido fosfórico como fuente de PO_4^{3-} se puede neutralizar el ácido fosfórico mediante la adición de LiOH e iniciar la precipitación en la mezcla de precursor.

- 45 Se considera una mezcla de precursor según la invención cualquier mezcla líquida o fluida que contenga al menos una fuente de Li^+ , al menos una fuente de M^{2+} y al menos una fuente de PO_4^{3-} . Se considera una suspensión de precursor según la invención cualquier mezcla de precursor líquida o fluida después de una precipitación al menos parcial de un sedimento. El sedimento puede contener LiMPO_4 o productos intermedios.

- 50 Generalmente, la mezcla de precursor contendrá un disolvente, en particular, un disolvente polar. Como disolvente polar se pueden mencionar, por ejemplo, agua, metanol, etanol, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, acetona, ciclohexanona, 2-metilpirrolidona, metiletilcetona, 2-etoxietanol, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, dimetilformamida o dimetilsulfóxido o mezclas de éstos. El agua es el disolvente preferente. Después se puede realizar la precipitación húmeda del LiMPO_4 preferente según la invención a partir de la solución acuosa. Por lo tanto, según la invención para fabricar el LiMPO_4 se puede partir de las sustancias o soluciones o suspensiones de partida conocidas y habituales para el especialista. En particular, se pueden utilizar las fórmulas y procedimientos conocidos de las soluciones para la precipitación húmeda, donde se prevé adicionalmente el tratamiento de dispersión o de trituración según la invención. La temperatura durante la

55

fabricación de la mezcla de precursor o la unión de al menos una fuente de Li^+ , al menos una fuente de M^{2+} y/o al menos una fuente de PO_4^{3-} se selecciona preferentemente en un margen aprox. de entre 20 y 80°C, en particular, entre 25 y 60°C.

- 5 Según una forma de realización preferente del procedimiento conforme a la invención, no se produce ninguna evaporación o secado directos de la mezcla o suspensión de precursor. Según una forma de realización preferente tampoco se produce ninguna sinterización de la mezcla o suspensión de precursor, pues esto puede repercutir negativamente en las propiedades del producto final obtenido. Más bien resulta sorprendente que los mejores resultados se obtengan mediante un tratamiento hidrotérmico de la mezcla o suspensión de precursor y el posterior secado y posible sinterización del LiFePO_4 final.
- 10 En el marco de la presente invención, en la conversión de la mezcla de precursor en condiciones hidrotérmicas se considera cualquier tratamiento a una temperatura superior a la temperatura ambiente con una presión de vapor superior a 1 bar. El tratamiento hidrotérmico en sí se puede realizar en la manera conocida y habitual para el especialista. En las condiciones hidrotérmicas se utilizan preferentemente temperaturas de entre 100 y 250°C, en particular, entre 100 y 180°C, así como una presión de entre 1 bar y 40 bar, en particular, una presión de vapor de entre 1 bar y 10 bar. Un posible procedimiento hidrotérmico se describe, por ejemplo, en el documento JP 2002-151082, donde el contenido de la divulgación a este respecto se incorpora por referencia. Según una forma de realización, la mezcla de precursor se hace reaccionar en un recipiente herméticamente cerrado o resistente a la presión. La conversión se produce preferentemente en una atmósfera de gas inerte o protector. Algunos gases inertes adecuados son, por ejemplo, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, monóxido de carbono o sus mezclas. La duración del tratamiento hidrotérmico puede comprender, por ejemplo, entre 0,5 y 15 horas y, en particular, entre 3 y 11 horas. En un ejemplo no restrictivo se pueden seleccionar las siguientes condiciones concretas: tiempo de calentamiento de 1,5 h de 50°C (temperatura de la mezcla de precursor) a 160°C, tratamiento hidrotérmico de 10 h a 160°C, enfriamiento durante 3 h de 160°C a 30°C.
- 15
- 20
- 25 Según una forma de realización preferente conforme a la invención, se mezclan primero en un medio acuoso la fuente de M^{2+} y la fuente de PO_4^{3-} , en particular, en una atmósfera de gas inerte y, después, se añade la fuente de Li^+ , preferentemente una vez más en una atmósfera de gas inerte. El tratamiento de dispersión o de trituración comienza como muy tarde al iniciarse la precipitación con una neutralización progresiva de la mezcla de precursor y, a continuación, se produce la conversión en condiciones hidrotérmicas. Según una forma de realización conforme a la invención, después del tratamiento hidrotérmico se puede separar el LiMPO_4 de la suspensión, por ejemplo, mediante filtración y/o centrifugado. Además, según una forma de realización conforme a la invención, el LiMPO_4 separado se puede lavar, sobre todo con agua, para reducir o eliminar el contenido de sal. Después del tratamiento hidrotérmico se puede producir igualmente un secado y/o sinterización del LiMPO_4 , sobre todo en una atmósfera de gas inerte o protector. Generalmente es necesario un cuidadoso secado/secado posterior para obtener la calidad electroquímica del producto final, pues unos restos mínimos de humedad en la aplicación electroquímica del material en acumuladores de Li o baterías de Li pueden causar problemas como, por ejemplo, una descomposición de la sal conductora LiPF_6 . De forma opcional se puede realizar una sinterización.
- 30
- 35
- 40 El secado del LiMPO_4 se puede efectuar en un amplio margen de temperatura de entre aprox. 50 y 750°C, donde la temperatura de secado también depende de consideraciones económicas. Si el LiMPO_4 se fabrica en ausencia de una sustancia conductora de electrones o que contiene carbono, o bien, del correspondiente precursor (véase más abajo), generalmente será suficiente un secado entre aprox. 50 y 350°C, por ejemplo, durante 3 h a 250°C utilizando nitrógeno 5.0, vacío o formigás.
- 45
- 50 Siempre que el LiMPO_4 se fabrica en presencia de una sustancia conductora de electrones o que contiene carbono, o bien, del correspondiente precursor (véase más abajo) para obtener un recubrimiento previo con carbono, por norma general se selecciona una mayor temperatura de secado, que generalmente se sitúa por encima de 500 ó 700°C. En particular, se puede realizar una sinterización calentando el producto durante, por ejemplo, 3 h a aprox. 750°C utilizando nitrógeno 5.0. Sólo a temperaturas suficientemente altas se obtiene el revestimiento conductor deseado de la sustancia conductora de electrones o que contiene carbono.
- 55 Según una forma de realización preferente conforme a la invención, los componentes de la mezcla de precursor están disponibles en la siguiente relación estequiométrica:
- 1 mol Fe^{2+} : 1 mol PO_4^{3-} : 1 mol Li^+ (1:1:1)
 - 1 mol Fe^{2+} : 1 mol PO_4^{3-} : 3 mol Li^+ (1:1:3)
 - cualquier relación de mezcla entre a y b
- La relación molar entre los iones de hierro M^{2+} y PO_4^{3-} es preferentemente al menos de aprox. 1:1. Las relaciones estequiométricas indicadas anteriormente también son preferentes por motivos económicos, aunque

no obligatorias. Precisamente en el procedimiento hidrotérmico se forma LiMPO_4 preferentemente como la fase termodinámicamente más estable. Además, se pueden intentar obtener desviaciones de las relaciones indicadas anteriormente para influir en las propiedades morfológicas o de precipitación en casos individuales. Generalmente se pueden tolerar también desviaciones del 20%, o al menos de aprox. el 10%, de las relaciones estequiométricas indicadas anteriormente.

El procedimiento hidrotérmico ofrece también ventajas en cuanto a una menor demanda de gas protector frente a un posible procedimiento de sinterización alternativo a partir de una premezcla de polvo seco o una mezcla de precursor. Asimismo, resulta sorprendente que la morfología de las partículas y la distribución del tamaño de partículas se puedan controlar de una manera mucho más selectiva que en un mero procedimiento de sinterización.

Unas partículas de LiFePO_4 demasiado grandes provocan una limitación controlada cinéticamente de la capacidad disponible de un acumulador a altas velocidades de carga y descarga (altas corrientes de carga/descarga), es decir, los iones de litio no se pueden mover con suficiente rapidez por la capa límite de $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ durante la descarga y la capacidad específica del electrodo disminuye notablemente a altas velocidades de carga/descarga. No obstante, para el uso comercial del fosfato de hierro y litio es importante que también exista una suficiente capacidad específica con altas corrientes de carga/descarga.

Además, las investigaciones realizadas por los inventores han puesto de manifiesto que mediante una mera trituración posterior y/o sinterización del LiMPO_4 final fabricado sin el tratamiento de dispersión o de trituración según la invención no se pueden obtener ni el mismo tamaño reducido de partículas y la estrecha distribución de dicho tamaño, ni las excelentes propiedades electroquímicas. Esto también se aplica en relación con LiM-PO_4 , que sólo se fabrica mediante la sinterización directa de una mezcla de precursor de polvo. Se supone que esto se atribuye a los pequeños y uniformes núcleos de cristalización que se generan mediante el tratamiento de dispersión o de trituración según la invención y en los que se basa la conversión al producto terminado LiMPO_4 . El tamaño resultante de partículas finas y uniformes también tiene efectos positivos en el caso de un secado o sinterización del LiMPO_4 fabricado según el procedimiento conforme a la invención.

Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a LiMPO_4 , que se puede obtener según el procedimiento descrito anteriormente. Este material presenta preferentemente un valor D_{90} máximo de 25 μm de las partículas, en particular un valor máximo de 20 μm y, de forma especialmente preferente, un valor máximo de 15 μm . El tamaño medio de partículas (valor D_{50}) es inferior a 0,8 μm , preferentemente inferior a 0,7 μm , en particular, inferior a 0,6 μm y, de forma especialmente preferente, inferior a 0,5 μm . La distribución del tamaño de partículas es preferentemente, al menos en gran medida, una distribución normal (monomodal). Según una forma de realización, el valor D_{10} es inferior a 0,35 μm , preferentemente inferior a 0,40 μm , pero también puede ser superior en distribuciones estrechas del tamaño de partículas en función del valor D_{90} . El valor D_{90} es preferentemente inferior a 3,0 μm , preferentemente inferior a 2,5 μm y, en particular, inferior a 2,0 μm .

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la distribución del tamaño de partículas del LiMPO_4 según la invención es preferentemente muy estrecha, no siendo la diferencia entre el valor D_{90} y el valor D_{10} superior a 2 μm , preferentemente no superior a 1,5 μm , en particular, no superior a 1 μm y, de forma especialmente preferente, no superior a 0,5 μm según una forma de realización especialmente preferente.

Resulta sorprendente que las ventajas descritas anteriormente del LiMPO_4 según la invención también se pongan de manifiesto en su posterior procesamiento con otros componentes, por ejemplo, de materiales carbonosos para la fabricación de materiales de electrodos. Dada la distribución especial del tamaño de sus partículas tal y como se ha definido aquí, el LiMPO_4 según la invención permite evidentemente un procesamiento mejor y más sencillo para obtener materiales de electrodos y una unión especialmente estrecha, por ejemplo, con los materiales conductores carbonosos. Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición, en particular, un material de electrodos, que contiene LiMPO_4 tal y como se ha definido aquí.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a la utilización de un material de LiMPO_4 tal y como se ha definido anteriormente en un acumulador de litio o batería de Li secundaria (recargable) como material de electrodos. Las partículas primarias (=cristalitos) del producto terminado LiMPO_4 son en gran medida uniformes en imágenes de REM en cuanto a su tamaño y morfología. En cambio, el LiMPO_4 no fabricado según el procedimiento conforme a la invención presenta partículas primarias de tamaño no uniforme o morfologías cristalinas no uniformes.

Según una forma de realización preferente conforme a la invención, la fabricación o precipitación de la mezcla de precursor y/o la conversión en condiciones hidrotérmicas se producen en presencia de otros componentes, en particular, de una sustancia conductora de electrones. Se puede tratar preferentemente de un sólido que contenga carbono como el carbón, en particular, carbón conductor o fibras de carbón. También se puede emplear un precursor de una sustancia conductora de electrones o del sólido que contiene carbono, que se

5 convierte en partículas de carbono durante el secado o la sinterización del LiMPO_4 como, por ejemplo, un compuesto de azúcar. En el documento WO02/083555 se indican otros ejemplos de compuestos orgánicos adecuados, donde el contenido de la divulgación a este respecto se incorpora aquí por referencia. Las partículas de carbono que contiene el producto terminado LiMPO_4 están distribuidas preferentemente de manera homogénea. Según una forma de realización especialmente preferente conforme a la invención, el sólido empleado que contiene carbono se utiliza como núcleo de cristalización en la conversión de la mezcla de precursor.

10 No obstante, en principio cualquier procedimiento habitual para el especialista es adecuado para incorporar carbón o material conductor de electricidad que contenga carbono, o bien, para mezclarlo con otros componentes. También es posible una mezcla o trituración intensa del LiMPO_4 final con al menos un sólido que contenga carbono como, por ejemplo, carbón conductor. Otros posibles procedimientos son la aplicación de partículas de carbón a la superficie de las partículas de LiMPO_4 en una suspensión acuosa o no acuosa o la pirólisis de una mezcla de polvo de LiMPO_4 y un material precursor de carbono. El LiMPO_4 que contiene carbono y se ha obtenido, por ejemplo, con este método contiene generalmente hasta un 10% del peso, preferentemente hasta un 5% del peso y, de forma especialmente preferente, hasta un 2,5% del peso de carbono respecto al LiMPO_4 .

20 Técnicamente resulta preferente un procedimiento pirolítico en el que al menos un material precursor de carbono, preferentemente un hidrato de carbono como el azúcar o la celulosa y, de forma especialmente preferente, lactosa se mezcla con el polvo de LiMPO_4 según la invención, por ejemplo, mediante amasado, donde se puede añadir agua como excipiente. Según una forma de realización especialmente preferente desde el punto de vista técnico, la torta de filtración de LiMPO_4 húmeda todavía sin secar se añade al material precursor de carbono. A continuación, la mezcla formada por el polvo de LiMPO_4 según la invención y el material precursor de carbono se seca en gas protector, al aire o en vacío a temperaturas de preferentemente entre 50°C y 200°C y se calienta en gas protector como, por ejemplo, nitrógeno 5.0 o argón a una temperatura de entre, por ejemplo, 500°C y 1000°C, preferentemente entre 700°C y 800°C, donde el material precursor de carbono se piroliza obteniendo carbón. A continuación se realiza preferentemente un tratamiento de trituración o de desaglomeración.

25 Según otra forma de realización preferente según la invención, la superficie BET del LiMPO_4 utilizado es superior a aprox. 3,5 m²/g, en particular, superior a aprox. 4 m²/g y, de forma especialmente preferente, superior a 5 m²/g, superior a 10 m²/g o incluso superior a 15 m²/g, según DIN 66131 (determinación de puntos múltiples).

30 También se describe una mejora de las propiedades del LiFePO_4 mediante un recubrimiento previo con carbono en: Ravet et al., Abstract No. 127, 196th ECS-Meeting, Honolulu, HI, Oct. 17-22 (1999).

35 El porcentaje de carbón mejora también la capacidad de procesamiento del polvo de LiMPO_4 para obtener electrodos de batería modificando las propiedades de la superficie y/o mejora la conexión eléctrica en el electrodo de batería.

De forma alternativa, debe ser posible una clara mejora de la conductividad electrónica mediante la dotación selectiva de Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} (S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, Nature, Vol. 1, octubre de 2002, 123).

40 Otro aspecto según la invención se refiere a un acumulador de Li o batería secundaria de Li que contiene el LiMPO_4 según la invención, el cual a su vez puede contener carbono. La batería secundaria (batería secundaria de iones de litio) como tal se puede fabricar de la manera conocida, por ejemplo, tal y como se explica a continuación y se describe en el documento JP 2002-151082. El fosfato de hierro y litio de la presente invención obtenido por el método anterior se utiliza al menos como parte del material del polo positivo de la batería secundaria. En este caso se mezcla primero el fosfato de hierro y litio de la presente invención con aditivos conductores de electricidad si fuera necesario y un aglutinante según un procedimiento habitual de fabricación del electrodo positivo de una batería secundaria. Esta batería secundaria se compone principalmente de este electrodo positivo y un material utilizado habitualmente para el electrodo negativo como, por ejemplo, litio metálico o un compuesto de carbono con varias capas como, por ejemplo, grafito, así como de una solución electrolítica no acuosa utilizada habitualmente, por ejemplo, de carbonato de propileno o carbonato de etileno o similar, en el que se disuelve una sal de litio como LiBF_4 o LiPF_6 .

Determinación de la distribución del tamaño de partículas:

55 Las distribuciones del tamaño de partículas de las suspensiones de precursor y el LiMPO_4 obtenido se determinan con el método de dispersión de luz utilizando dispositivos convencionales. Este método resulta conocido para el especialista, haciéndose también referencia a esta divulgación en los documentos JP 2002-151082 y WO 02/083555. En el presente caso, las distribuciones del tamaño de partículas se han determinado con la ayuda de un equipo de medición por difracción de láser (en Mastersizer S, empresa Malvern Instruments

GmbH, Herrenberg, DE) y el software del fabricante (versión 2.19) con una Malvern Small Volume Sample Dispersion Unit, DIF 2002 como unidad de medición. Se han seleccionado las siguientes condiciones de medición: margen comprimido; longitud de haz activo 2,4 mm; margen de medición: 300 RF; entre 0,05 y 900 μm . La preparación y medición de las muestras se han realizado según las indicaciones del fabricante.

- 5 El valor D90 indica el valor en el que el 90% de las partículas de la muestra medida presentan un diámetro idéntico o inferior. El valor D50 y el valor D10 indican el valor en el que el 50% o el 10% de las partículas de la muestra medida presentan un diámetro idéntico o inferior, respectivamente.

10 Según una forma de realización especialmente preferente conforme a la invención, los valores indicados en la presente descripción se aplican a los valores D10, los valores D50, los valores D90 y la diferencia entre los valores D90 y los valores D10 respecto al porcentaje de las respectivas partículas en el volumen total. Así, según esta forma de realización conforme a la invención los valores D10, D50 y D90 aquí mencionados indican aquellos valores en los que un 10% del volumen o un 50% del volumen o un 90% del volumen de las partículas de la muestra medida presentan un diámetro idéntico o inferior. Para respetar estos valores, se ponen a disposición materiales especialmente ventajosos según la invención y se evitan las influencias negativas de partículas relativamente gruesas (con un porcentaje de volumen relativamente superior) sobre la capacidad de procesamiento y las propiedades electroquímicas del producto. Los valores indicados en la presente descripción se aplican de forma especialmente preferente a los valores D10, los valores D50, los valores D90 y la diferencia entre los valores D90 y los valores D10 tanto en porcentaje como en porcentaje de volumen de las partículas.

15 En composiciones (por ejemplo, materiales de electrodos) que, además de LiMPO_4 , contienen otros componentes, sobre todo en composiciones carbonosas, el método de dispersión de luz anterior puede dar lugar a resultados erróneos, pues las partículas de LiMPO_4 se pueden unir mediante el material adicional (por ejemplo, carbonoso) formando aglomerados de mayor tamaño. Sin embargo, la distribución del tamaño de partículas del LiMPO_4 en estas composiciones se puede determinar basándose en imágenes de REM tal y como se indica a continuación:

20 Una pequeña cantidad de la muestra en polvo se suspende en acetona y se dispersa por ultrasonidos durante 10 min. Inmediatamente después se colocan varias gotas de la suspensión en el portamuestras de un microscopio electrónico de barrido (REM). La concentración de sólidos de la suspensión y el número de gotas se miden de tal modo que se forma una amplia monocapa de partículas de polvo en el soporte para evitar que las partículas de polvo se cubran mutuamente. El goteo se debe realizar rápidamente antes de que las partículas se separen por sedimentación según el tamaño. Después de secarse al aire, la muestra se traslada a la cámara de medición del REM. En el presente ejemplo se trata de un equipo de tipo LEO 1530, que funciona con un electrodo de emisión de campo con una tensión de excitación de 1,5 kV y una distancia de 4 mm a la muestra. Se toman al menos 20 secciones ampliadas aleatorias de la muestra con un factor de ampliación de 20000. Estas se imprimen en una hoja DIN A4, respectivamente, junto con la escala de ampliación visualizada. A ser posible, en cada una de las como mínimo 20 hojas se seleccionan aleatoriamente al menos 10 partículas de LiMPO_4 libremente visibles de las que están formadas las partículas de polvo junto con el material que contiene carbono, definiéndose la delimitación de las partículas de LiMPO_4 por la ausencia de puentes adhesivos sólidos y directos. En cambio, los puentes creados por material de carbono forman parte del límite de las partículas. De cada una de estas partículas de LiMPO_4 seleccionadas se mide con una regla el eje más largo y más corto en la proyección y se convierte en las dimensiones reales de las partículas basándose en la relación de escala. Para cada partícula medida de LiMPO_4 se define el valor medio aritmético a partir del eje más largo y más corto como diámetro de partícula. Después, las partículas medidas de LiMPO_4 se clasifican en clases de tamaños de forma análoga a la medición de la dispersión de luz. Si el número de partículas de LiMPO_4 correspondientes en cada caso se relaciona con la clase de tamaño, se obtiene la distribución diferencial del tamaño de partículas respecto al número de partículas. Si los números de partículas se agregan de forma acumulativa de las clases pequeñas a las clases grandes de partículas, se obtiene la distribución acumulada del tamaño de partículas, con la que se pueden determinar directamente los valores D10, D50 y D90 en el eje de tamaño.

25 El procedimiento descrito también se aplica a electrodos de baterías de LiMPO_4 . Sin embargo, en este caso en lugar de una muestra en polvo se fija en el portamuestras una superficie recién cortada o rota del electrodo y se analiza en el REM.

A continuación se explica la invención con más detalle basándose en los siguientes ejemplos no restrictivos. Las figuras adjuntas muestran:

Fig. 1 la distribución del tamaño de partículas (en relación con el volumen) de un LiMPO_4 fabricado conforme a la invención según el ejemplo 1;

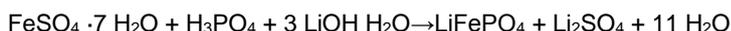
55 Fig. 2 la distribución del tamaño de partículas (en relación con el volumen) de un LiMPO_4 no fabricado conforme a la invención según el ejemplo 2;

Fig. 3 la distribución del tamaño de partículas (en relación con el volumen) de un LiMPO_4 fabricado conforme a la invención según el ejemplo 3.

Ejemplos:

5 **Ejemplo 1: Fabricación de LiFePO_4 según un procedimiento conforme a la invención incluyendo tratamiento hidrotérmico**

Ecuación de reacción



LiFePO_4 se puede almacenar como producto terminado a temperatura ambiente y al aire sin oxidación.

10 En la fabricación de LiFePO_4 según la ecuación de reacción indicada, se debe tener en cuenta que el $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ se precipita a partir de una solución acuosa de precursor de Fe^{II} . Por lo tanto, la conversión y el secado/sinterización se deben llevar a cabo en gas protector o en vacío para evitar una oxidación parcial de Fe^{II} a Fe^{III} con la formación de subproductos como Fe_2O_3 o FePO_4 .

Fabricación y precipitación de una mezcla de precursor

15 417,04 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ se disuelven en aprox. 1 l de agua destilada y se añaden lentamente 172,74 g de ácido fosfórico al 85% bajo agitación. A continuación, se rellena con agua destilada hasta 1,5 l. La solución ácida se prepara en una autoclave de laboratorio (volumen: 1 galón) a una velocidad del agitador de 400 rpm, se aplican aprox. 6 - 7 bar de nitrógeno a la autoclave a través del tubo de inmersión y ésta se vuelve a descargar mediante la válvula de purga. El procedimiento se repite 2 veces.

188,82 g de hidróxido de litio $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 1 l de agua destilada.

20 Para realizar el tratamiento de dispersión o de trituración según la presente invención se conecta en la autoclave un dispersante (empresa IKA, ULTRATURRAX® UTL 25 Basic Inline con cámara de dispersión DK 25.11) entre la válvula de purga y la válvula de salida inferior. La dirección de bombeo del dispersante es: válvula de salida inferior - dispersante - válvula de purga. El dispersante se pone en marcha a nivel de potencia media (13500 rpm) según las indicaciones del fabricante.

25 A continuación se bombea a la autoclave la solución preparada de LiOH con una bomba de membrana prominente a través del tubo de inmersión (carrera 100%, 180 carreras/minuto; equivale a la máxima potencia de la bomba) y se enjuaga con aprox. 500 - 600 ml de agua destilada. El proceso dura unos 20 minutos, aumentando la temperatura de la suspensión resultante hasta aprox. 35°C. Después del bombeo y del enjuague se calienta la suspensión a 50°C en la autoclave. Una vez añadido el hidróxido de litio, se precipita un sedimento marrón verdoso.

30 El dispersante, que se pone en marcha antes de comenzar la adición de LiOH , se emplea en total durante aprox. 1 hora para una mezcla o trituración intensa de la suspensión viscosa resultante (después de bombear la solución de LiOH a 50°C). El tamaño de partículas se ha situado en $D_{90} = 13,2 \mu\text{m}$. El valor D_{90} en relación con el volumen se ha situado en consecuencia.

35 Para medir los tamaños de partículas en la suspensión de precursor se puede proceder de la siguiente manera: en referencia al método indicado antes de los ejemplos para determinar (la distribución de) los tamaños de partículas se suspenden entre 20 y 40 mg de la suspensión en 15 ml de agua y se dispersan durante 5 min. con un dedo ultrasónico (potencia nominal 25 vatios, 60% de potencia). A continuación, se mide inmediatamente en la unidad de medición. El ajuste correcto de la cantidad de la muestra se puede comprobar en cada caso individual basándose en lo indicado en el equipo de medición (margen de medición verde).

40 Con el empleo de un dispersante se obtiene una mezcla intensa y una desaglomeración de la premezcla viscosa precipitada. Durante la precipitación y cristalización en curso de la suspensión de precursor se produce una mezcla homogénea de muchos núcleos cristalinos pequeños con aproximadamente el mismo tamaño mediante trituración previa o mezcla intensa en el dispersante. Estos núcleos cristalinos cristalizan durante el tratamiento hidrotérmico posterior (véase más abajo) formando cristales muy uniformes del producto final LiFePO_4 con una distribución muy estrecha del tamaño de partículas. La entrada de potencia o de energía durante el tratamiento de dispersión ha sido superior a 7 kW/m^3 o superior a 7 kWh/m^3 de la mezcla/suspensión de precursor tratada.

Tratamiento hidrotérmico:

50 La suspensión recién fabricada en cada caso se somete a un tratamiento hidrotérmico en la autoclave de laboratorio. Antes de calentar la suspensión se lava la autoclave con nitrógeno para expulsar de la autoclave el

aire disponible antes del proceso hidrotérmico. El LiFe-PO_4 se forma a partir de temperaturas hidrotérmicas de entre aprox. 100 y 120°C. Después del proceso hidrotérmico se filtra con el filtro Seitz y se lava el material. En concreto:

- 5 Después de desactivar y separar el dispersante se calienta la carga a 160°C en 1,5 horas y se realiza un tratamiento hidrotérmico a 160°C durante 10 horas. A continuación, se enfría a 30°C en 3 horas.

Después, el LiFePO_4 se puede secar sin oxidación visible al aire o en el armario de secado, por ejemplo, a temperaturas suaves (40°C).

Sin embargo, también se puede perfeccionar el material obtenido de la manera descrita anteriormente:

Filtración del fosfato de hierro y litio LiFePO_4

- 10 Después del tratamiento hidrotérmico se bombea a un filtro de presión (el llamado "filtro Seitz") la suspensión enfriada (máx. 30°C) en atmósfera de nitrógeno a través de la válvula de salida inferior de la autoclave. La bomba de membrana prominente se ajusta de tal modo que no se sobrepasa una presión de 5 bar. La torta de filtración se lava posteriormente con agua destilada hasta que la conductividad del agua de lavado es inferior a 200 $\mu\text{S/cm}$.

15 Secado y desaglomeración del fosfato de hierro y litio LiFePO_4

- La torta de filtración se seca previamente en el armario de secado en vacío a 70°C por la noche hasta una humedad residual inferior al 5% y, a continuación, se seca posteriormente en un horno con atmósfera protectora ("Linn KS 80-S") bajo una corriente de formigás (90% N_2 /10% H_2) de 200 l/h a 250°C hasta una humedad residual <0,5%. Después, el LiFePO_4 se desaglomera en un molino de rotor de laboratorio ("Fritsch Pulverisette 14") con un tamiz de 0,08 mm.

- 25 La distribución típica del tamaño de partículas resultante del LiFePO_4 final (con tratamiento de dispersante, después de un tratamiento hidrotérmico, secado y desaglomeración de la manera descrita anteriormente) se puede ver en la Fig. 1. Para explicar la ventajosa distribución del tamaño de partículas y la ausencia de partículas molestas de mayor tamaño en los productos según la invención se representan los datos en relación con el volumen. Los valores referidos al porcentaje de partículas (%) han sido los siguientes: valor D50 inferior a 0,5 μm ; valor D10 inferior a 0,35 μm ; valor D90 inferior a 2,0 μm ; diferencia entre el valor D90 y el valor D10 inferior a 1,5 μm .

- 30 Para medir los tamaños de partículas en una muestra en forma de polvo se puede proceder de la siguiente manera: en referencia al método indicado antes de los ejemplos para determinar (la distribución de) los tamaños de partículas se suspenden entre 20 y 40 mg de la muestra en polvo en 15 ml de agua y se dispersan durante 5 min. con un dedo ultrasónico (potencia nominal 25 vatios, 60% de potencia). A continuación, se mide inmediatamente en la unidad de medición. El ajuste correcto de la cantidad de la muestra se puede comprobar en cada caso individual basándose en lo indicado en el equipo de medición (margen de medición verde).

Ejemplo 2: Fabricación de LiFePO_4 sin tratamiento de dispersante (comparación)

- 35 A modo de comparación, el LiFePO_4 se ha fabricado según el mismo procedimiento de síntesis de la manera descrita en el ejemplo 1, pero sin utilizar el dispersante según la invención. En condiciones de reacción por lo demás idénticas se ha obtenido una distribución mucho más amplia del tamaño de partículas con un mayor porcentaje de estructuras de aglomerados adheridas. Sin utilizar ningún dispersante, el valor D90 ha sido (en relación con el porcentaje de volumen o el número de partículas) superior a 200 μm después de añadir la solución de LiOH . En la Fig. 2 se representa la distribución mucho más basta del tamaño de partículas del LiFePO_4 final a pesar de la pureza de fase también obtenida del LiFePO_4 (después del tratamiento hidrotérmico, secado y desaglomeración). Para explicar la presencia de partículas molestas de mayor tamaño se representan los datos en relación con el volumen. El valor D50 en relación con el porcentaje de partículas (%) ha sido superior a 0,8 μm .

- 45 Tampoco se ha podido lograr la distribución del tamaño de partículas de los productos según la invención con un LiFePO_4 fabricado según el documento US2003/0124423, página 10, apartado [0015] a pesar de la trituración intensa con un mortero; no se ha podido obtener ningún valor D50 inferior a 0,8 μm y ninguna diferencia entre el valor D90 y el valor D10 de 2 μm o inferior.

Ejemplo 3: Fabricación de LiFePO_4 según un procedimiento conforme a la invención incluyendo tratamiento hidrotérmico

- 50 El LiFePO_4 se ha fabricado según el mismo procedimiento de síntesis de la manera descrita en el ejemplo 1, pero el dispersante (empresa IKA, ULTRATURRAX® UTL 25 Basic Inline con cámara de dispersión DK 25.11)

se ha utilizado en el nivel de potencia máxima. La entrada de potencia o de energía durante el tratamiento de dispersión ha sido superior a 10 kW/m^3 o superior a 10 kWh/m^3 de la mezcla/suspensión de precursor tratada. El tamaño de partículas de la suspensión después del tratamiento de dispersante se ha situado en $D_{90} = 10,8 \text{ }\mu\text{m}$. El valor D_{90} en relación con el volumen ha sido algo inferior.

- 5 El tratamiento hidrotérmico, la filtración, el secado y la desaglomeración se han producido tal y como se indica en el ejemplo 1. La distribución típica del tamaño de partículas resultante del LiFePO_4 final se puede ver en la Fig. 3. Para explicar la ventajosa distribución del tamaño de partículas y la ausencia de partículas molestas de mayor tamaño en los productos según la invención se representan los datos en relación con el volumen. Los valores referidos al porcentaje de partículas (%) han sido los siguientes: valor D_{50} inferior a $0,5 \text{ }\mu\text{m}$; valor D_{10} inferior a $0,35 \text{ }\mu\text{m}$; valor D_{90} inferior a $2,0 \text{ }\mu\text{m}$; diferencia entre el valor D_{90} y el valor D_{10} inferior a $1,0 \text{ }\mu\text{m}$.

10 En los ensayos electroquímicos, el LiFePO_4 según la invención fabricado utilizando el dispersante ha presentado las mejores propiedades, sobre todo a altas velocidades de carga/descarga, frente al material de referencia fabricado sin utilizar ningún dispersante y frente a un material fabricado mediante un mero procedimiento de sinterización según el estado de la técnica.

15 **Ejemplo 4: Fabricación de LiFePO_4 según un procedimiento conforme a la invención incluyendo tratamiento hidrotérmico**

- 20 21,894 kg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 42 l de agua desionizada y se añaden lentamente 9,080 kg de ácido fosfórico al 85% bajo agitación. La solución ácida se prepara en una autoclave esmaltada de 200 l con agitador de rotor y se agita a 45 rpm. La cámara del cabezal de la autoclave se lava con nitrógeno antes de cerrarse. La solución ácida se bombea mediante una bomba centrífuga con un consumo de potencia de aprox. 5 kW y un caudal medio medido de 7000 l/h. La solución se retira a través de la válvula de salida inferior de la autoclave y se vuelve a suministrar por una brida de tapa. 10,289 kg de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 62 l de agua desionizada. Esta solución alcalina se suministra mediante una monobomba y una tobera de inyector a la solución ácida bombeada en el lado de presión de la bomba centrífuga. Este proceso dura 15 min., aumentando la temperatura de la solución bombeada de $18,3^\circ\text{C}$ a $42,1^\circ\text{C}$. Se continúa bombeando la suspensión resultante durante 45 min. con la bomba centrífuga y se agita con el agitador de rotor a 45 rpm, siguiendo aumentando la temperatura hasta $51,1^\circ\text{C}$. Según la invención, la bomba centrífuga se encarga de formar una suspensión fina durante todo el proceso con su alto efecto de turbulencia, habiéndose podido obtener distribuciones comparables del tamaño de partículas como en el ejemplo 1. La entrada de potencia o de energía durante el tratamiento de dispersión ha sido superior a 7 kW/m^3 o superior a 7 kWh/m^3 de la mezcla/suspensión de precursor tratada.

- 25 Después de desactivar y separar los equipos externos, la autoclave se cierra a prueba de presión, se calienta a 160°C bajo agitación continua a 90 rpm en 1,5 h y se mantiene a esta temperatura durante 10 h. Después, se enfría a 20°C en 3 h y la solución de LiFePO_4 terminada se filtra en el "filtro Seitz" de forma análoga al ejemplo 1. El valor pH del filtrado se sitúa en 7,5. A continuación, se lava con agua desionizada hasta que el filtrado tenga un valor de referencia inferior a $480 \text{ }\mu\text{S}$. La torta de filtración sólida de color gris blanquecino y con tendencia a fundirse se seca a 70°C por la noche en el armario de secado en vacío con un valor $<100 \text{ mbar}$ y se desaglomera en un molino de rotor de laboratorio ("Fritsch Pulverisette 14") con un tamiz de $0,08 \text{ mm}$. Las distribuciones obtenidas del tamaño de partículas se han situado en el mismo margen que el indicado en el ejemplo 1.

40 **Ejemplo 5: Carbonización de un material fabricado según el procedimiento conforme a la invención**

- 45 1 kg de polvo seco de LiFePO_4 de los ejemplos 1 - 4 se mezcla estrechamente con 112 g de monohidrato de lactosa y 330 g de agua desionizada y se seca por la noche en el armario de secado en vacío a 70°C y con un valor $<100 \text{ mbar}$ hasta una humedad residual $<5\%$. El producto de secado quebradizo se rompe a mano, se tritura en trozos gruesos en un molino de discos ("Fritsch Pulverisette 13") con una distancia de 1 mm entre discos y se traslada a los crisoles de acero inoxidable de un horno de cámara con atmósfera protectora ("Linn KS 80-S"). Éste se calienta a 750°C con una corriente de nitrógeno de 200 l/h en 3 h, se mantiene a esta temperatura durante 5 h y se enfría a temperatura ambiente en aprox. 36 h. El producto carbonoso se desaglomera en un molino de rotor de laboratorio ("Fritsch Pulverisette 14") con un tamiz de $0,08 \text{ mm}$.

- 50 En el análisis de REM de la distribución del tamaño de partículas tal y como se describe antes de los ejemplos de materiales carbonosos se han obtenido los siguientes valores: valor D_{50} inferior a $0,6 \text{ }\mu\text{m}$, diferencia entre el valor D_{90} y el valor D_{10} inferior a $1,5 \text{ }\mu\text{m}$.

- 55 En los ensayos electroquímicos del electrodo de película fina, tal y como se divulga, por ejemplo, en Anderson et al., Electrochem. Y Solid State Letters 3 (2) (2000), páginas 66-68, el material carbonoso según la invención ha presentado (partiendo del producto de los ejemplos 1, 3 y 4) las mejores propiedades, sobre todo a altas velocidades de carga/descarga, frente al material de referencia fabricado sin utilizar ningún dispersante y frente a un material fabricado mediante un mero procedimiento de sinterización según el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un compuesto de la fórmula LiMPO_4 , donde M representa al menos un metal de la primera serie de transición, que comprende los siguientes pasos:
 - 5 a. Fabricación de una mezcla de precursor, que contiene al menos una fuente de Li^+ , al menos una fuente de M^{2+} y al menos una fuente de PO_4^{3-} para precipitar un sedimento y fabricar así una suspensión de precursor.
 - b. Tratamiento de dispersión o de trituración de la mezcla de precursor y/o de la suspensión de precursor hasta que el valor D90 de las partículas en la suspensión de precursor sea inferior a $50\ \mu\text{m}$.
 - 10 c. Obtención de LiMPO_4 a partir de la suspensión de precursor obtenida según b) mediante conversión en condiciones hidrotérmicas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado por que**, después del tratamiento hidrotérmico, el LiMPO_4 se separa mediante filtración y/o centrifugado y se seca y desaglomera.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2 **caracterizado por que** el LiMPO_4 obtenido en el tratamiento hidrotérmico está en un procedimiento pirolítico en el que al menos un material precursor de carbono, seleccionado de entre el grupo formado por un hidrato de carbono como el azúcar, la celulosa o la lactosa, se mezcla con el LiMPO_4 , donde se puede añadir agua como excipiente.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 3, **caracterizado por que** se añade al material precursor de carbono la torta de filtración húmeda de LiMPO_4 obtenida mediante separación después de la síntesis hidrotérmica, se seca la mezcla de LiMPO_4 y el material precursor de carbono y se calienta a una temperatura de entre 500°C y 1000°C , donde el material precursor de carbono se piroliza obteniendo carbón.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que** después de la pirólisis se realiza un tratamiento de trituración o de desaglomeración.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado por que** el secado se produce preferentemente en gas protector, al aire o en vacío a temperaturas de entre 50°C y 200°C y la pirólisis tiene lugar en gas protector.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 6, **caracterizado por que** el valor D90 máximo de las partículas de la suspensión se sitúa en $25\ \mu\text{m}$.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** M comprende Fe, Mn, Co y/o Ni.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** M comprende al menos Fe o representa Fe.
- 35 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el LiMPO_4 se obtiene en fase pura.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tratamiento de dispersión o de trituración se emplea antes o durante la precipitación de la mezcla de precursor y continúa hasta que finaliza la precipitación.
- 40 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tratamiento de dispersión se emplea antes de la precipitación de la mezcla de precursor para garantizar una elevada nucleación y evitar la formación de grandes cristales y aglomerados cristalinos.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** no se produce ninguna evaporación antes de la conversión de la mezcla o suspensión de precursor en condiciones hidrotérmicas.
- 45 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** no se produce ninguna sinterización antes de la conversión de la mezcla o suspensión de precursor en condiciones hidrotérmicas.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el LiMPO_4 se seca después de la conversión en condiciones hidrotérmicas.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la fabricación de la mezcla o suspensión de precursor o la conversión en condiciones hidrotérmicas se produce en presencia de al menos otro componente seleccionado de entre el grupo formado por una sustancia conductora de electrones o que contiene carbono o el precursor de una sustancia conductora de electrones.
- 5 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la sustancia conductora de electrones es un carbón seleccionado de entre el grupo formado por carbón conductor o fibras de carbón.
- 10 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el precursor de una sustancia conductora de electrones es una sustancia que contiene carbono, en particular, un compuesto de azúcar.
- 15 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se utiliza agua como disolvente en la mezcla de precursor.
- 20 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la fuente de Li^+ y la fuente de M^{2+} se emplean en forma de soluciones acuosas y la fuente de PO_4^{3-} se emplea en forma de líquido o solución acuosa.
- 25 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sedimento formado en la suspensión de precursor comprende al menos un precursor de LiMPO_4 y después se produce la conversión en LiMPO_4 en condiciones hidrotérmicas.
- 30 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en las condiciones hidrotérmicas se utilizan temperaturas de entre 100 y 250°C, así como una presión de vapor de entre 1 bar y 40 bar.
- 35 23. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la unión o conversión de la mezcla o suspensión de precursor en condiciones hidrotérmicas se produce en atmósfera de gas inerte.
- 40 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la fuente de M^{2+} y la fuente de PO_4^{3-} se mezclan primero en un disolvente acuoso en atmósfera de gas inerte, a continuación se añade la fuente de Li^+ , una vez más en atmósfera de gas inerte o protector, y se produce la conversión en condiciones hidrotérmicas.
- 45 25. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se utiliza LiOH o Li_2CO_3 como fuente de litio.
26. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se utiliza una sal de Fe^{2+} , en particular, FeSO_4 , FeCl_2 , FeNO_3 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ o una sal de organilo de hierro como fuente de Fe^{2+} .
27. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se utiliza ácido fosfórico, un fosfato de metal, hidrogenofosfato o dihidrogenofosfato como fuente de PO_4^{3-} .
28. Procedimiento según las reivindicaciones 25-27 **caracterizado por que** los componentes de la mezcla de precursor están disponibles en la siguiente relación estequiométrica:
- 1 mol Fe^{2+} : 1 mol PO_4^{3-} : 1 mol Li^+ (1:1:1)
 - 1 mol Fe^{2+} : 1 mol PO_4^{3-} : 3 mol Li^+ (1:1:3)
 - cualquier relación de mezcla entre a y b.
29. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tratamiento de dispersión o de trituración es un tratamiento con dispersantes (con o sin rotor de bomba), Ultraturrax, molinos como molinos coloidales o molinos Manton-Gaulin, mezcladores intensivos, bombas centrífugas, mezcladores en línea, toberas mezcladoras como toberas de inyector o equipos ultrasónicos.
30. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se utiliza un agitador o similar para el tratamiento del elevado cizallamiento según la reivindicación 1b, donde la entrada de potencia, calculada según la fórmula $P = 2 n n M$, representando M el par de giro y n el número de revoluciones, es de al menos 5 kW/m³.

31. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente adicional según la reivindicación 16 ó 17 se utiliza como núcleo de cristalización en la precipitación o conversión de la mezcla de precursor.
- 5 32. LiFePO_4 obtenido según una de las reivindicaciones anteriores de procedimiento con un valor D50 inferior a $0,8 \mu\text{m}$, un valor D10 inferior a $0,4 \mu\text{m}$ y un valor D90 inferior a $3 \mu\text{m}$.
33. LiFePO_4 según la reivindicación 32, **caracterizado por que** el tamaño medio de partículas (valor D50) es inferior a $0,5 \mu\text{m}$.
34. LiFePO_4 según la reivindicación 32 ó 33, **caracterizado por que** el valor D10 de las partículas es inferior a $0,35 \mu\text{m}$ y el valor D90 inferior a $2,0 \mu\text{m}$.
- 10 35. LiFePO_4 según una de las reivindicaciones 32 - 34, **caracterizado por que** la diferencia entre el valor D90 y el valor D10 de las partículas no es superior a $2 \mu\text{m}$.
36. LiFePO_4 según una de las reivindicaciones 32 - 35, **caracterizado por que** la superficie de BET es superior a $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 15 37. Composición, en particular, material de electrodos que contiene LiFePO_4 según una de las reivindicaciones 32 - 36.
38. Composición, según la reivindicación 37, que también contiene al menos otro componente seleccionado de entre el grupo formado por una sustancia conductora de electrones o que contiene carbono o el precursor de una sustancia conductora de electrones como carbón, carbón conductor o fibras de carbón.
- 20 39. Batería secundaria que contiene una composición, en particular, un material de electrodos según la reivindicación 37 ó 38.
40. Utilización de LiMPO_4 según una de las reivindicaciones 32 - 36 como material de electrodos.

Fig. 1:

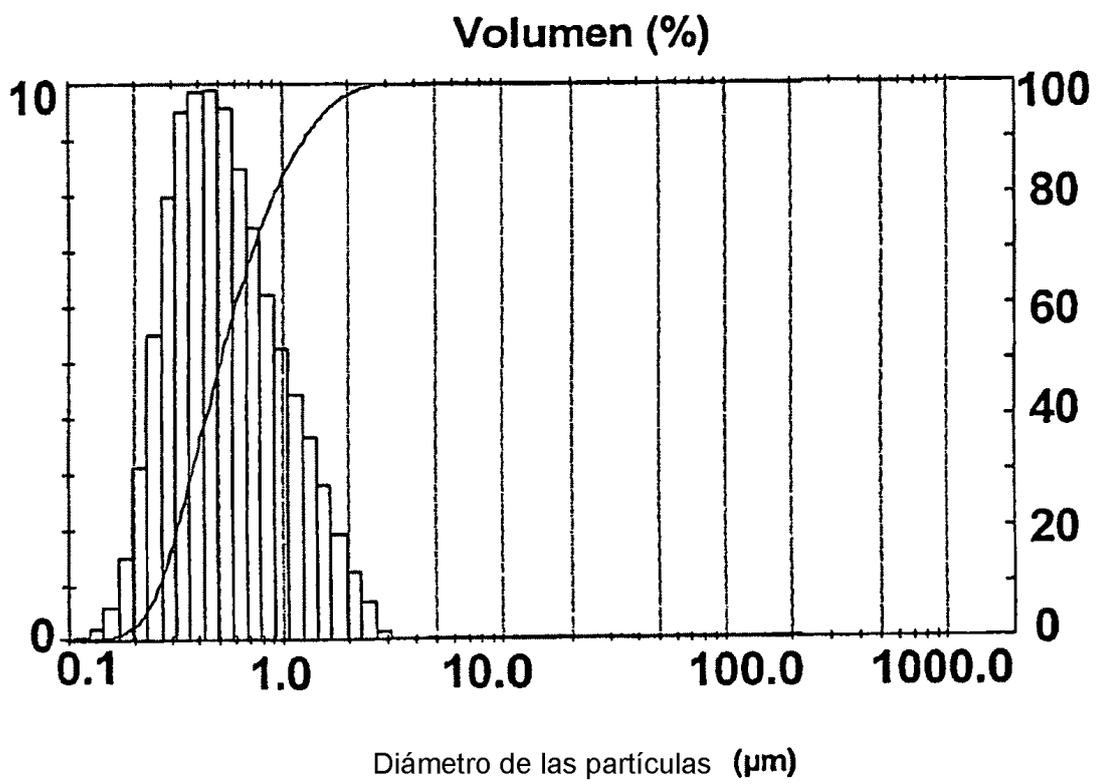


Fig. 2:

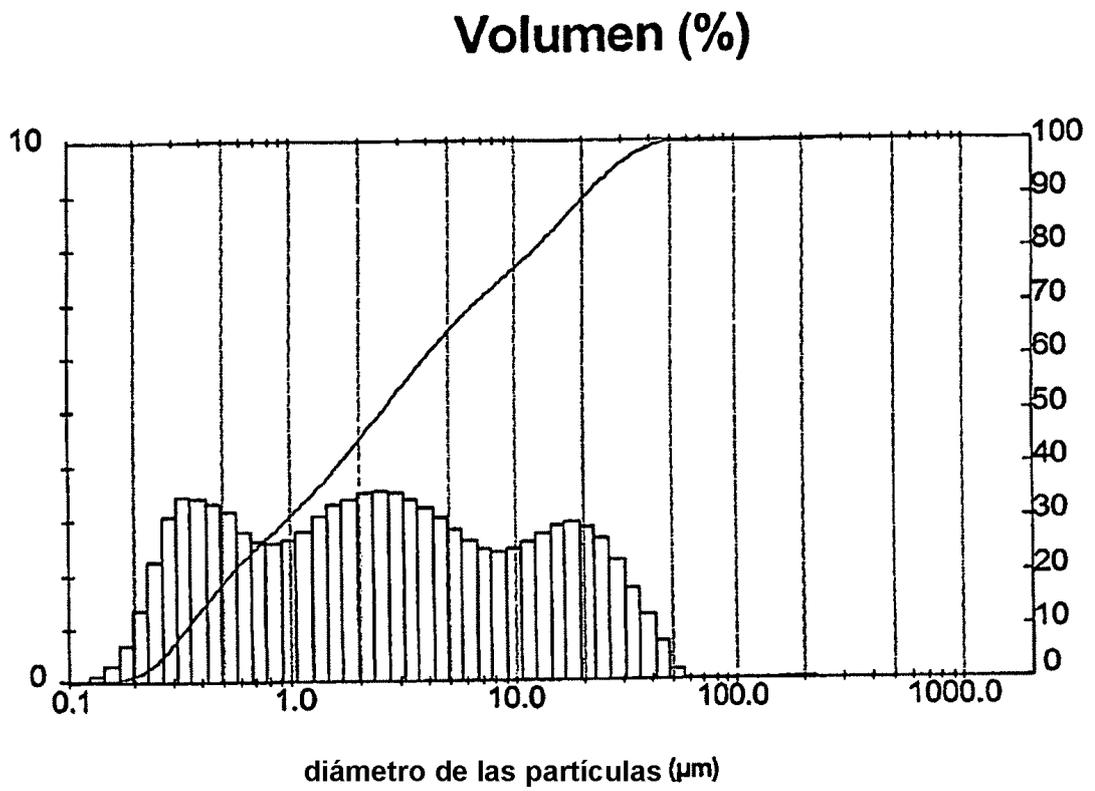


Fig.3:

