

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 101**

51 Int. Cl.:

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2011** **E 11009764 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016** **EP 2604576**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de fosfato metálico de litio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2016

73 Titular/es:

BK GIULINI GMBH (100.0%)
Giulini Strasse 2
67065 Ludwigshafen/Rhein, DE

72 Inventor/es:

STAFFEL, THOMAS, DR.;
WEBER, SIEGBERT;
FLEISCHHAUER, MARINA y
METZGER, SEBASTIAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 573 101 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

Procedimiento para la obtención de fosfato metálico de litio

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de fosfato metálico de litio, que es apropiado para empleo como material catódico en baterías, en especial baterías secundarias.

- 5 Los compuestos de fosfato metálico de litio, que se emplean como materiales para electrodos, son conocidos en sí. Éstos pueden estar también dotados, o bien revestidos con carbono. Sobre todo se emplean como material para electrodos en las denominadas baterías secundarias recargables.

10 Por el documento DE 69731382 T2 es conocido un material catódico para baterías de litio secundarias. En éste se da a conocer un LiMePO_4 con una estructura de olivino ordenada, pudiendo representar Me hierro, manganeso, níquel y titanio, o mezclas de los mismos.

Por el documento CA 2 307 119 A1 es conocida la incorporación de carbono conductivo en tales materiales para electrodos.

El documento US 2008/0187838 A1 da a conocer poliacrilatos de litio como agente aglutinante en electrodos, que se requieren para la obtención de baterías recargables.

- 15 Poliacrilato de litio es un material conocido en sí de la fórmula $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_x \times \text{Li}$. Se puede adquirir en el mercado como líquido claro con un valor de pH entre 8 y 9 y una densidad de aproximadamente 1,25 g/ml. Poliacrilato de litio se emplea en el estado de la técnica, véase el documento EP 2 199 348 A1, ya como agente dispersante en la industria de sustancias minerales.

20 Los electrodos conocidos por el documento US 2008/0187838, que se obtienen bajo empleo de poliacrilato de litio, presentan un período de vida más elevado en relación con su recargabilidad. Los cátodos o ánodos pueden contener además otros aditivos, como por ejemplo partículas de carbono, que aumentan la conductividad de los electrodos. Poliacrilato de litio se describe en el documento US 2008/0187838 A1 exclusivamente como agente aglutinante.

25 Por el documento DE 103 53 266 A1 es conocido además un procedimiento para la obtención de un compuesto LiMePO_4 con Fe, Mn, Co y/o Ni como M, teniendo el fosfato de litio y hierro un tamaño de partícula muy reducido y distribución de tamaños de partícula limitada. El procedimiento descrito comprende la obtención de una mezcla precursora a partir de una fuente de Li^+ , una fuente de M^{2+} y una fuente de PO_4^{3-} . Sigue un tratamiento de dispersión o molidura de la suspensión precursora hasta que el valor D_{90} de las partículas en la suspensión precursora asciende a menos de 50 μm . A partir de la suspensión precursora molidura se obtiene LiMePO_4 , preferentemente mediante reacción bajo condiciones hidrotérmicas.

30 La suspensión precursora dada a conocer en el mismo es altamente viscosa y mezclable y agitable solo con dificultad. Además, según el documento DE 103 53 266 A1 se deben obtener cristales unitarios, homogéneos, con una distribución de tamaños de partícula muy limitada. Los valores D_{90} se deben situar preferentemente en 10 a 15 μm , lo que se consiguió mediante la dispersión en un agitador Ultraturax. El control de reacción, bastante costoso, y la disolución aislada de eductos necesaria para la mezcla precursora y la dispersión del producto de precipitación, o bien final, son inconvenientes de este procedimiento, no resueltos hasta la fecha.

35 Partiendo de este estado de la técnica resulta la tarea de poner a disposición un procedimiento simplificado, más económico, para la obtención de fosfatos metálicos de litio con una distribución de tamaños de partícula muy homogénea. Los fosfatos metálicos de litio resultantes deben ser apropiados para la aplicación como material de batería, y no deben presentar impurezas adicionales debidas a iones ajenos.

Este problema se soluciona con el procedimiento con las características de la reivindicación 1. En las reivindicaciones subordinadas se indican perfeccionamientos del procedimiento.

El procedimiento según la invención para la obtención de un material para electrodos de fosfato metálico de litio comprende los pasos:

- 45 - puesta a disposición de una mezcla anhidra que contiene un compuesto de litio, un compuesto metálico, seleccionándose el metal entre Fe, Mn, y mezclas de los mismos, y un fosfato,
- reacción de la mezcla anhidra para dar LiMPO_4 ,

- molturación en húmedo de LiMPO_4 bajo adición de agua y poliacrilato de litio,
- secado.

5 Sorprendentemente se descubrió que, mediante adición de poliacrilato de litio, se puede reducir claramente la viscosidad, de modo que se mejora decisivamente la aptitud para molturación de LiMPO_4 . Cuanto menor es la viscosidad, tanto más sencilla y económica es la molturación, o bien tanto más finas son las partículas obtenidas.

10 En contrapartida a las explicaciones en el documento DE 103 53 366 no es necesario efectuar la molturación a precisiones de D_{90} por debajo de $5 \mu\text{m}$ en una suspensión precursora presente antes de la reacción para dar LiMPO_4 . Mediante la adición de poliacrilato de litio según la invención, el LiMPO_4 se puede molturar a la finura deseada en suspensión acuosa. Tampoco son necesarias las fuerzas de cizallamiento elevadas requeridas en el documento DE 103 53 366 para la molturación de la suspensión precursora.

15 El primer paso del procedimiento según la invención es la puesta a disposición de una mezcla anhidra, que contiene iones Li^+ , M^{2+} y PO_4^{3-} . La mezcla anhidra se puede obtener de modo sencillo mediante adición de los eductos a un dispositivo de mezclado. En el dispositivo de mezclado no se deben plantear requisitos especiales. La mezcla se puede efectuar preferentemente de manera directa en el dispositivo para la reacción de la mezcla anhidra.

20 Como compuesto de litio es preferente dihidrogenofosfato de litio, que pone a disposición simultáneamente el fosfato requerido, de modo que ya no se necesita fosfato adicional de manera ventajosa. Además, Li^+ y PO_4^{3-} se presentan en proporción estequiométrica óptima. El compuesto de litio debía poseer una reactividad elevada en la molturación en seco, y encontrarse disponible preferentemente de manera económica y sencilla. LiPO_3 se sometió a ensayo, pero posee una reactividad muy reducida. Son útiles LiOH , Li_2CO_3 y LiHCO_3 .

25 Como compuesto metálico son preferentes carbonato de manganeso, oxalato de hierro, y en especial mezclas de carbonato de manganeso y oxalato de hierro. Como oxalato de hierro se emplea preferentemente el dihidrato. Además entran en consideración hidróxidos, fosfatos y óxidos reactivos. También en el compuesto metálico son preferentes aquellos con una reactividad suficiente, mejor aún más elevada en la molturación en seco, costes reducidos y fácil disponibilidad.

Es especialmente preferente una mezcla de carbonato de manganeso y oxalato de hierro en proporción molar de 6:1 a 2:1, en especial de 5:1 a 3:1, y de modo muy especialmente preferente de aproximadamente 4:1.

30 En tanto el fosfato no se introduzca como compuesto de litio, o bien metálico, o no se introduzca en cantidad suficiente a través del mismo, se requiere una fuente de fosfato adicional, como por ejemplo ácido fosfórico o $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. La adición se efectúa, a modo de ejemplo, como ácido meta- u orto-fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido polifosfórico, o preferentemente cationes apropiados como fosfato, hidrogenofosfato o dihidrogenofosfato. En este caso es preferente amonio como catión (además de litio, o bien hierro y/o manganeso). Entonces se debe considerar el valor de pH y se producen ácidos o lejías como productos secundarios (amoníaco, H_3PO_4 no transformado), que se deben eliminar o alimentar a las aguas residuales. En el sistema no se puede introducir iones ajenos, como Na^+/K^+ (reducción de la movilidad de iones Li^+) o halogenuros (agresivos frente a tubos de alimentación y descarga, o bien recipientes metálicos). Todo esto aumentaría los costes y cargaría el medio ambiente.

40 Ha dado buen resultado que la proporción molar Li^+ respecto a PO_4^{3-} se sitúe en el intervalo de 1,1:1 a 1:1,1, de modo preferente ésta asciende a aproximadamente 1. También la proporción molar Li^+ respecto a Metal^{2+} se sitúa preferentemente en el intervalo de 1,1:1 a 1:1,1, de modo igualmente preferente ésta asciende aproximadamente a 1. Los compuestos $\text{LiH}_2\text{PO}_4 : \text{MnCo}_3 : \text{oxalato de Fe}$ se emplean en proporción molar de aproximadamente 1:0,8:0,2.

45 En una forma de ejecución preferente, la mezcla anhidra se añade preferentemente en forma de hollín. La cantidad asciende de un 1 a un 30 % en peso del producto final, preferentemente de un 5 a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente aproximadamente un 10 % en peso.

La mezcla anhidra se hace reaccionar entonces para dar LiMPO_4 . La reacción se efectúa preferentemente mediante una molturación de la mezcla anhidra con subsiguiente temperado.

50 Mediante la alimentación de energía durante la molturación comienza la reacción de cuerpos sólidos, que conduce a la formación de LiMPO_4 . De modo apropiado, la molturación se realiza en un monomolino planetario con bolas, por ejemplo con bolas de ZrO_2 , preferentemente con bolas que presentan un diámetro en el intervalo de 1,5 a 3 mm, de modo especialmente preferente de 2 mm de diámetro. La molturación se efectúa

preferentemente en varias secuencias de molturación, en las que se respeta una pausa respectivamente tras un tiempo de molturación. Se han mostrado apropiadas 5 a 10, preferentemente 6 a 10 secuencias de molturación. El número de secuencias de molturación también se puede seleccionar más elevado o más reducido. En este caso, el tiempo de molturación asciende típicamente a 10 hasta 20 minutos, de modo preferente aproximadamente 15 minutos, las pausas ascienden aproximadamente a 5 minutos. Tanto las pausas, como también el tiempo de molturación, se pueden extender o acortar. No se trata del tamaño de partícula o distribución de tamaños de partícula alcanzados en esta molturación.

A continuación se efectúa un temperado a una temperatura en el intervalo de 250°C a 500°C, de modo preferente a aproximadamente 300°C. Típicamente se tempera durante un intervalo de tiempo de 5 a 15 horas, de modo preferente de aproximadamente 10 horas. El temperado se efectúa bajo atmósfera de gas de protección, de modo especialmente preferente bajo atmósfera de gas de protección N₂ y/o H₂.

El tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula de LiMPO₄ definitivos deseados se obtienen mediante una molturación en húmedo bajo adición de poliácrlato de litio. La molturación en húmedo se puede efectuar en un monomolino planetario, al igual que la molturación que se efectúa para la reacción. En una variante preferente, el procedimiento total se efectúa en un único depósito de molturación. Como líquido se emplea habitualmente agua. Debido a la adición de poliácrlato de litio, para obtener una suspensión apropiada para la molturación son suficientes aproximadamente 5 a 6 ml de agua por g de LiMPO₄. Además se propone llevar a cabo la molturación en húmedo en un vaso de molturación con bolas, que presentan preferentemente un diámetro en el intervalo de 0,3 a 0,7 mm, preferentemente de 0,5 mm. Tanto el vaso, como también las bolas, están constituidos preferentemente por ZrO₂. Además ha dado buen resultado realizar la molturación en húmedo durante un intervalo de tiempo de 20 minutos a 1,5 horas, preferentemente de 30 minutos a 1 hora, a 500 hasta 800 rpm, de modo preferente a aproximadamente 650 rpm, y a una temperatura en el intervalo de 25 a 40°C. Mediante el poliácrlato de litio resulta una viscosidad de la suspensión en el intervalo de 3500-7500 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 0,1 s⁻¹.

La molturación en húmedo se lleva a cabo habitualmente de modo que el tamaño de partícula se sitúa en el intervalo de 0,1 a 15 µm, en especial de 0,1 a 0,8 µm. El tamaño de partícula D₉₀ de LiMPO₄ debía ser menor que 50 µm, preferentemente menor que 15 µm. El tamaño medio de partícula D₅₀ asciende preferentemente a 0,4 hasta 0,6 µm. El tamaño de partícula D₁₀ es preferentemente mayor que 0,05 µm, de modo especialmente preferente mayor que 0,1 µm. Todas las medidas de tamaños de partícula se efectuaron con un Mastersizer 2000 (firma Malvern) en el ámbito de la presente invención.

La cantidad de poliácrlato de litio se sitúa preferentemente en el intervalo de un 0,005 a un 2,0 % en peso, en especial en el intervalo de un 0,05 a un 1 % en peso, referido a la cantidad total de fosfato metálico de litio.

Es ventajoso que la separación de LiMPO₄ molturado de los cuerpos moldeados empleados en la molturación en húmedo, por ejemplo las bolas, requiera menos líquido que una molturación sin poliácrlato de litio, a pesar de la cantidad reducida de líquido en la molturación. De este modo, también el contenido en producto sólido de la suspensión es más elevado tras la molturación en húmedo, por lo cual resulta un ahorro de energía y un tratamiento cuidadoso en el siguiente secado. También se preserva el medio ambiente, ya que se producen menos aguas residuales y se consume menos energía. Según la invención se pudo ahorrar más de un 60 % de agua de lavado, y se obtienen contenido en productos sólidos de un 20 a un 60 %. La separación, por ejemplo, de bolas de ZrO₂ se puede efectuar ventajosamente por medio de un tamiz vibratorio y lavado con agua.

El secado se puede efectuar preferentemente mediante secado por pulverización. No obstante, son igualmente apropiados otros procedimientos.

El fosfato metálico de litio, que se obtiene en el procedimiento según la invención, corresponde preferentemente a la fórmula Li(Mn_xFe_{1-x})PO₄, con x de 0,9 a 1,7, de modo preferente x es aproximadamente 0,8. Además es preferente que se obtenga un 1 a un 30 % en peso, preferentemente un 8-10 % en peso de carbono, referido al peso total de fosfato metálico de litio.

La invención se debe explicar por medio del siguiente ejemplo, pero sin estar limitada a las formas de ejecución descritas especialmente. En tanto no se indique lo contrario, o de la composición se produzca otro resultado forzosamente, los datos porcentuales se refieren al peso, en caso de duda al peso total de la mezcla.

La invención se refiere a todas las combinaciones de configuraciones preferentes, en tanto éstas no se excluyan recíprocamente. Los datos "aproximadamente" o "ca." en combinación con un dato numérico significan que están incluidos valores más elevados o más reducidos al menos en un 10 %, o valores más elevados o más reducidos en un 5 %, y en cualquier caso valores más elevados o más reducidos en un 1 %.

Mezcla anhidra

5 El producto objetivo es $\text{Li}(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})[\text{PO}_4]$ como material catódico para baterías de iones de litio. Como eductos se emplearon LiH_2PO_4 11,95 g, MnCO_3 2,90 g, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3,60 g, así como “carbon Black 1,531 g”, es decir, hollín. Los eductos se mezclaron, tras la pesada en estado anhidro, en un vaso de molturación de un monomolino planetario Pulverisette 6 classic line (firma Fritsch) para dar una mezcla anhidra.

Molturación

Se siguió una molturación de la mezcla anhidra con ayuda del monomolino planetario con bolas de ZrO_2 de 2 mm de diámetro a 650 rpm. En este caso, la temperatura ascendió a aproximadamente 110°C debido al calor de fricción.

10 En primer lugar se molturó 15 minutos, después siguieron 5 minutos de pausa. A continuación se molturó de nuevo 15 minutos con sentido de giro cambiado y siguieron 5 minutos de pausa. Estas cuatro acciones se repitieron 4 veces (resultan 8 secuencias de molturación), de modo que el tiempo total ascendía a 160 minutos. Tras el primer proceso de molturación se raspó el producto sólido de la tapa y la pared del vaso de molturación, se añadió de nuevo, y se repitió el programa de molturación con la duración de 160 minutos. Durante la
15 molturación se establece la reacción de cuerpos moldeados de los eductos $\text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{MnCO}_3 + \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ para dar $\text{Li}(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})[\text{PO}_4]$. El tamaño de partícula se situaba en 200 nm a 500 μm , y era muy diferente e irregular.

Temperado

20 Se efectuó un temperado de la mezcla anhidra molturada bajo atmósfera de gas de protección $\text{N}_2 + \text{H}_2$. A tal efecto se separó la mezcla anhidra de las bolas de molturación mediante tamizado en una “máquina de tamizado vibratoria ANALYSETTE 3 pro” (firma Fritsch), y se introdujo, en navetas de corindón (Al_2O_3) durante un intervalo de tiempo de aproximadamente 10 horas, en un horno tubular inundado con nitrógeno como gas de protección. La temperatura del horno tubular ascendía aproximadamente a 300°C. Se obtuvo $\text{Li}(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})[\text{PO}_4]$ con un contenido de aproximadamente un 9 % en peso de C como producto sólido negro.

Molturación en húmedo

25 Se añadieron 27, o bien 18 g de producto sólido negro producido en el temperado, con 150, o bien 100 ml de agua, 150 g de bolas de ZrO_2 (0,5 mm de diámetro) y un 0,5 % en peso de poliacrilato de litio líquido (0,09 g), en un vaso de molturación de ZrO_2 de 250 ml, y se molturó durante una hora a 650 rpm y temperatura ambiente de 25°C. Tras el proceso de molturación se separó el producto de las bolas con ayuda de un tamiz vibratorio y agua. Se requirió 1 l de agua para la separación del producto de las bolas de molturación. El contenido en
30 producto sólido durante el proceso de molturación ascendía a un 18 %.

35 La adición de poliacrilato de litio ocasiona de manera inesperada y ventajosa una licuefacción de la suspensión, y con ésta un descenso de viscosidad, de modo que las pequeñas bolas de ZrO_2 (0,5 mm) se pueden mover más rápidamente en la misma. De este modo, éstas transmiten más energía de choque, mediante lo cual se consigue un mejor desmenuzamiento. Además, el producto no está expuesto a iones metálicos alcalinos diferentes a iones litio, de modo que resulta una pureza de producto apropiada. También se puede separar el producto de las bolas de molturación con menor consumo de agua.

Secado

La suspensión producida se secó por pulverización bajo las siguientes condiciones:

gas de lavado: 1000 l/h (50 mm de altura)

40 temperatura de entrada: 200°C

aspirador: 35 m³/h (90 %)

bomba peristáltica: 12 ml/min (40 %)

purificación de toberas: 2

45 Como producto final se obtuvo un producto sólido negro, que presenta la composición $\text{Li}(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})[\text{PO}_4]$, con un contenido de un 8 % en peso de carbono.

Ejemplo comparativo sin poliacrilato de litio

5 Se puso a disposición, se molturó y se temperó una mezcla anhidra constituida por los mismos eductos que anteriormente. No obstante, la molturación en húmedo se efectuó sin poliacrilato de litio al someterse a) 18 g de producto sólido + 150 ml de H₂O, o bien b) 12 g de producto sólido + 100 ml de H₂O, bajo las mismas condiciones que en la molturación en húmedo anteriormente. La separación del producto de las bolas de molturación requiere respectivamente 3 litros de agua.

En el ejemplo según la invención con poliacrilato de litio resultó en comparación aproximadamente un 50 % más de producto sólido por carga, y el consumo de agua en el lavado estaba reducido en un 66 %.

Medidas reológicas

10 El producto de temperado se mezcló con agua, con y sin poliacrilato de litio, para dar las siguientes suspensiones.

Suspensión 1

Li(Mn _{0,8} Fe _{0,2})[PO ₄]/C 20 %	3,20 g
Agua E	3,00 g
Poliacrilato de litio	0,03 g
Contenido en producto sólido	51,36 %
Poliacrilato de litio, referido a producto sólido	0,94 %

Suspensión 2

Li(Mn _{0,8} Fe _{0,2})[PO ₄]/C 20 %	3,20 g
Agua E	3,00 g
Poliacrilato de litio	0,0156 g
Contenido en producto sólido	51,48 %
Poliacrilato de litio, referido a producto sólido	0,49 %

15

Suspensión 3

Li(Mn _{0,8} Fe _{0,2})[PO ₄]/C 20 %	3,20 g
Agua E	3,00 g
Poliacrilato de litio	0,0 g
Contenido en producto sólido	51,48 %
Poliacrilato de litio, referido a producto sólido	0,0 %

Directamente tras la obtención se registraron curvas de viscosidad con un reómetro marca Physica MCR 101 a una velocidad de cizallamiento de 0,1 a 1000 s⁻¹. Las viscosidades se indican en la tabla 1.

ES 2 573 101 T3

Tabla 1

	Suspensión 1	Suspensión 2	Suspensión 3
Velocidad de cizallamiento [s^{-1}]	Viscosidad [Pa.s]	Viscosidad [Pa.s]	Viscosidad [Pa.s]
0,1	3,540	7,430	49,300
0,158	75,8	2,140	25,700
0,251	14	1,270	10,900
0,398	3,03	1,190	5,490
0,631	1,36	937	2,750
1	1,06	397	1,380
1,58	0,85	212	772
2,51	0,575	96,7	453
3,98	0,578	21,3	362
6,31	0,582	7,17	308
10	0,432	0,482	178
15,8	0,295	0,733	110
25,1	0,193	0,959	22,3
39,8	0,134	0,67	8,29
63,1	0,0696	0,0734	6
100	0,035	0,105	8,21
158	0,0678	0,549	1,33
251	0,123	0,816	1,5
398	0,0722	0,27	1,13
631	0,0651	0,54	0,647
1000	0,0341	0,116	0,442

Las suspensiones 1 y 2 con empleo de poliacrilato de litio mostraban una viscosidad claramente reducida en comparación con la suspensión 3 sin adición de poliacrilato de litio.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de fosfato metálico de litio que comprende los pasos:
- puesta a disposición de una mezcla anhidra que contiene un compuesto de litio, un compuesto metálico, seleccionándose el metal entre Fe, Mn, y mezclas de los mismos, y un fosfato,
- 5 - reacción de la mezcla anhidra para dar LiMPO_4 ,
- molturación en húmedo de LiMPO_4 bajo adición de agua y poliacrilato de litio,
 - secado,
- efectuándose la reacción mediante una molturación de la mezcla anhidra y un temperado de la mezcla anhidra molturada.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como compuesto de litio se emplea dihidrogenofosfato de litio.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que como compuesto metálico se emplea carbonato de manganeso, oxalato de hierro, o una mezcla de carbonato de manganeso y oxalato de hierro.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se añade carbono en forma de partículas, preferentemente hollín, a la mezcla anhidra.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la molturación se lleva a cabo en un monomolino planetario con bolas de ZrO_2 , preferentemente con un diámetro en el intervalo de 1,5 a 3 mm, de modo especialmente preferente de 2 mm de diámetro.
- 20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la molturación de la mezcla anhidra se efectúa a través de al menos 6 secuencias de molturación, comprendiendo una secuencia de molturación 12 a 20 minutos de tiempo de molturación y una pausa de aproximadamente 5 minutos.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el temperado de la mezcla anhidra se efectúa bajo atmósfera de gas de protección, de modo especialmente preferente bajo atmósfera de gas de protección N_2 y/o H_2 , a una temperatura en el intervalo de 250°C a 500°C, preferentemente a 300°C, y durante un intervalo de tiempo en el intervalo de 5 a 15 horas, preferentemente de 10 horas.
- 25 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la molturación en húmedo se efectúa durante un intervalo de tiempo de 30 minutos a 1 hora a aproximadamente 650 rpm, y a una temperatura en el intervalo de 25 a 40°C.
- 30 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que por g de mezcla anhidra a transformar LiMPO_4 se añaden 5 a 6 ml de agua.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la cantidad de poliacrilato de litio se sitúa en el intervalo de un 0,005 a un 2,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de un 0,05 a un 1 % en peso, referido a la cantidad total de fosfato metálico de litio.
- 35 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el LiMPO_4 se separa de los cuerpos de molturación por medio de un tamiz vibratorio y agua tras la molturación en húmedo.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el secado se realiza como secado por pulverizado.
- 40 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, presentando el fosfato metálico de litio la fórmula $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{PO}_4]$, representando x un número en el intervalo de 0,9 a 0,7, de modo preferente aproximadamente 0,8.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, estando contenido un 1 a un 30 % en peso, preferentemente un 5 a un 20 % en peso, y en especial un 8 a un 10 % en peso de carbono, referido al peso de fosfato metálico de litio.