

Purificación de carbonato y hidróxido
lítio (grado industrial) para usos en
baterías de Ion-Li

Purification of lithium carbonate and
hydroxide (technical grade) for Li-Ion
batteries

Braga P.F.A.¹
Pereira C.S.¹
Moreira G.C.¹
Rosales G. D.²

¹Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Coordenação de Processamento e
Tecnologias Mineraiis - COPTM, Rio de Janeiro, Brazil.

²Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Facultad
de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) UNCUYO, Padre Contreras 1300, CP 5500
Mendoza, Argentina.

Contacto: pbraga@cetem.gov.br



RESUMEN

En este trabajo se propone un nuevo proceso para la purificación de hidróxido y carbonato de litio mediante una vía simple, económica y ambientalmente favorable, para su aplicación para la fabricación de baterías recargables del tipo ion litio y su posterior uso en dispositivos portátiles, de almacenamiento de energía a escala industrial y en vehículos eléctricos.

El proceso propuesto se basa en la diferencia de solubilidades entre los contaminantes presentes en el Li_2CO_3 e LiOH y dichos compuestos, realizando una serie de lavados y filtraciones consecutivos para eliminar impurezas con baja pérdida del material de interés.

Los resultados obtenidos muestran que la purificación del carbonato de litio de grado técnico es viable, alcanzando los estándares de pureza, 99,7%, necesarios para fabricación de baterías del tipo ion litio, mientras que para el hidróxido de litio de grado técnico la pureza fue mejorada, no alcanzó los estándares para la aplicación en baterías.

Palabras Clave: hidróxido de litio, carbonato de litio, purificación, baterías ión-Li.

ABSTRACT

A simple purification process for lithium hydroxide and carbonate compounds is proposed in this paper, in an economically viable and environmentally friendly procedure, envisaging subsequent application in the production of rechargeable lithium-ion batteries for portable devices, electric vehicles batteries and energy storage devices in industrial scale.

The proposed process is based on the difference in the solubilities between the impurities and Li_2CO_3 and LiOH , performing a series of consecutive washes and filtrations to eliminate impurities with low loss of the material of interest.

The obtained results show that, the purification is viable to reach the standards in battery application (99,5), for the technical grade lithium carbonate, while the purity of the technical grade lithium hydroxide was also great improved, nevertheless didn't meet standards for battery application.

Keywords: lithium hydroxide, lithium carbonate, purification, Li-ion

batteries.

INTRODUCCIÓN

El litio es el más ligero de todos los metales, tiene una densidad aproximada de la mitad del agua, además de un gran potencial electroquímico. Debido a estas características, el litio se ha convertido en un material estratégico para la nueva generación de baterías recargables (ion-Li) para uso en dispositivos electrónicos o en herramientas eléctricas portátiles. El litio se ha destacado recientemente por su uso en la composición de acumuladores de energía con mayor potencia específica (W/kg) y energía específica (Wh/kg), como las baterías de vehículos eléctricos (EVs), que requieren alta densidad energética y bajo peso (Rosolem, 2016).

En las últimas décadas, ha sido cada vez más visible la creciente demanda de litio en el mercado internacional. El litio ocurre bajo varias formas en la naturaleza, principalmente como: cloruros en salmueras continentales, que representan las mayores reservas mundiales (Salar de Atacama, en Chile, Salar del Hombre Muerto, en Argentina, Salar del Uyuni, en Bolivia); en el agua del mar; en las arcillas hecatoríticas (Nevada, EEUU) y en pegmatitas (aluminosilicatos de litio) en la forma de los minerales espodumeno (principal fuente de litio en Brasil, Australia y Canadá), lepidolita y amblygonita (Goonan, 2016).

En este trabajo se propone un nuevo proceso para la purificación de hidróxido y carbonato de litio, basados en la diferencia de solubilidades con la temperatura entre las impurezas y los productos de interés, mediante lavados y filtraciones consecutivas.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras y reactivos

Se utilizaron muestras de carbonato de litio (Li_2CO_3), con una pureza del 98,5%, y de hidróxido de litio monohidrato ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), con una pureza del 54,7%, ambas de grado técnico, producidas en Brasil. Los reactivos utilizados fueron cloruro de bario hidratado ($\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), con pureza del 99,0%, e hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), con una pureza del 95,0%, ambos fabricados por Sigma Aldrich.

Materiales y equipos

Los ensayos de purificación de los compuestos de litio se realiza-

ron a escala de laboratorio e involucraron operaciones de resolubilización y recristalización del carbonato e hidróxido de litio de grado técnico. El control del proceso fue realizado con las técnicas de espectrofotometría de llama (Fotómetro de Llama Analyser 910), espectrometría de absorción atómica y análisis de azufre y carbono (LECO SC 632 Analyser).

A efectos de la evaluación de los resultados de los ensayos de purificación del carbonato y del hidróxido de litio, las muestras con y sin tratamiento fueron comparadas con los estándares de grado batería, suministrados Rockwood y FMC Lithium Division.

Purificación del carbonato de litio

Inicialmente se realizó una evaluación de la composición química del carbonato de litio nacional, para identificar posibles elementos contaminantes. En la Tabla 1 se detalla el análisis químico del producto nacional de grado técnico, suministrado por el fabricante.

Tabla 1. Composición química del Li_2CO_3 grado técnico (*residuo insoluble)

Li_2CO_3	Cl ⁻	SO_4^{2-}	CaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	R.I.*	Mg	H_2O
%	Ppm	%	%	%	Ppm	ppm	ppm	Ppm	%
98,84	10	0,38	0,03	0,15	10	8	10	38	0,03

En la Tabla 1, se observa que el ion sulfato es uno de los principales elementos contaminantes, con una concentración de 0,38%. Esto se debe a que el dicho ion puede asociarse a al ion sodio o litio de acuerdo con la reacción de formación de la Ecuación (1), que es uno de los pasos para la obtención del carbonato en el proceso industrial.



En la Figura 1, se presentan las solubilidades en agua de los reactivos y productos de la Ecuación 1, propiedad esencial en la purificación de los compuestos de litio (Lide, 2015). En donde, el sulfato de litio, el carbonato de sodio y el sulfato de sodio son productos de alta solubilidad en agua caliente; en tanto que el carbonato de litio tiene una solubilidad mínima (inversa con el aumento de la temperatura) a 90°C.

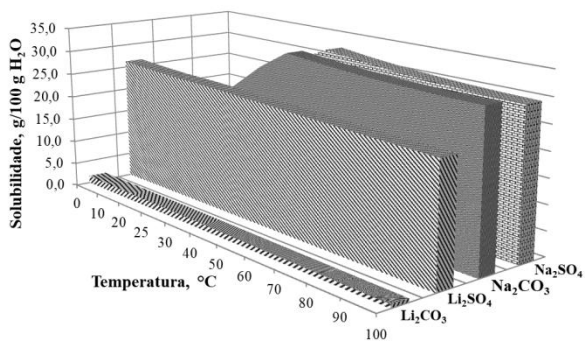


Figura 1. Curvas de solubilidad de los reactivos y productos de la ecuación (1).

Debido a las diferencias en la solubilidad de carbonato de litio (poco soluble) y los restantes reactivos y productos de la Ecuación (1), una vía propuesta para la purificación de este compuesto, a través de una serie de extracciones en contra corriente de SO_4^{-2} , con agua caliente para relaciones sólido/líquido ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$) de 1:1 y 1:2, respectivamente. El circuito de extracción propuesto está presentado en la Figura 2 (Rosales y Braga, 2014).

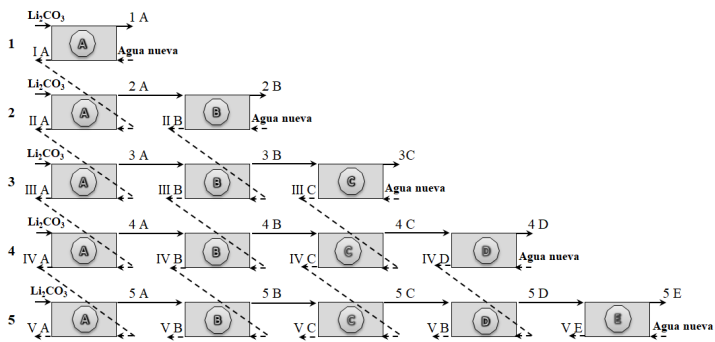


Figura 2. Diagrama del proceso de purificación del carbonato de litio.

Cada ensayo se realizó con 5 etapas de extracción de SO_4^{-2} . Los productos finales, están identificados con números arábigos, y los filtrados obtenidos con números romanos.

Purificación del hidróxido de litio

De manera análoga a la metodología propuesta para la purificación del carbonato de litio, también se realizó una evaluación de la composición química del LiOH de producción nacional, para identificar posibles elementos contaminantes. El análisis químico del producto de grado técnico suministrado por el fabricante se detalla en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química del hidróxido de litio (*residuo insoluble)

LiOH %	CO ₃ ⁻² %	SO ₄ ⁻² %	CaO %	NaOH %	K ₂ O %	Fe ₂ O ₃ ppm	R.I.* Ppm	Cl Ppm
54,77	0,60	0,01	0,04	0,02	0,03	3	10	10

Como se observa en la Tabla 2, el ion CO₃⁻² es el principal contaminante del LiOH, con una concentración de 0,60%. En este caso, el ion CO₃⁻² puede estar asociado al ion litio o calcio, de acuerdo con la reacción de formación del hidróxido de litio mostrada en la Ecuación (2).



En la Figura 3, se presentan las solubilidades en agua de los reactivos y productos de la Ecuación (1), donde se puede observar que tanto carbonato de litio como hidróxido de calcio y carbonato de calcio son productos con baja solubilidad en agua caliente y de manera opuesta, el LiOH tiene alta solubilidad a temperaturas por encima de 90°C (Lide, 2005).

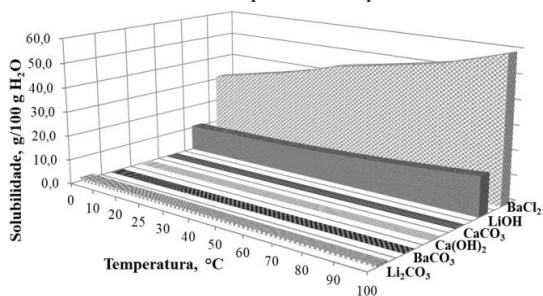
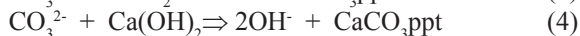


Figura 3. Curvas de solubilidad de los reactivos y productos de la Ecuación (2).

Para la eliminación de los iones CO_3^{2-} , principal impureza del hidróxido de litio, se propuso la precipitación del carbonato contaminante por medio de reacción con cloruro de bario hidróxido de calcio, ya que los carbonatos resultantes (BaCO_3 o CaCO_3) son insolubles, Ecuaciones (3) y (4).



Para la remoción de los CO_3^{2-} se añadió una masa estequiométrica de $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (solución concentrada) y Ca(OH)_2 (suspensión) en una solución de LiOH , para la formación y la precipitación de los CO_3^{2-} (Ecs. 3 y 4), que serán eliminados por filtración (Figura 4).

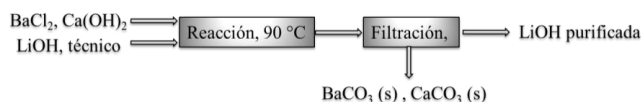


Figura 4. Diagrama simplificado del proceso de purificación del hidróxido de litio.

Estos ensayos se realizaron mediante un calentamiento constante para aumentar la concentración del LiOH , por consiguiente disminuir la solubilidad de los CO_3^{2-} . En similares lapsos de tiempo se tomaron alícuotas del material obtenido, luego, estas fueron filtradas y analizadas para medir el contenido de CO_3^{2-} . Cabe destacar que, nunca se alcanzó la saturación de la solución de LiOH para evitar pérdidas de litio.

El filtrado final conteniendo hidróxido de litio concentrado, con un contenido cercano al límite de saturación. Después, éste fue enfriado y cristalizado en forma de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los cristales de hidróxido fueron filtrados, secados y analizados en términos de pureza (% LiOH).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Purificación del carbonato de litio

Se realizaron dos secuencias de ensayos de purificación de los productos de litio, con diferentes relaciones sólido:líquido, carbonato de litio:agua, 1:1 y 1:2, respectivamente.

Tabla 3. Proceso de purificación de Li_2CO_3 .

	Li_2CO_3 grado técnico	Li_2CO_3 Purificado					FMC grado batería	Rockwood grado batería
		Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4	Etapas 5		
Relación sólido:líquido (1:1)								
% Li_2CO_3	98,84	96,98	98,68	98,4	99,02	99,32	99,5 (mín.)	99,8 (mín.)
Relación sólido:líquido (1:2)								
% Li_2CO_3	98,84	99,74	99,76	99,76	99,76	99,77	99,5 (mín.)	99,8 (mín.)

En la Tabla 3, se muestra que el Li_2CO_3 purificado con la relación sólido:líquido 1:1, alcanzó un valor máximo de pureza del 99,32%, después de 5 etapas de lavado. Este valor de pureza es superior al del producto de fabricación nacional, pero inferior al valor de los estándares internacionales. En el ensayo con relación sólido:líquido 1:2, se alcanzó un valor de pureza del 99,74%, con apenas una etapa de lavado; este resultado es superior al valor mínimo internacional del 99,5%, para un producto equivalente grado de batería.

Purificación del hidróxido de litio

En la Figura 4A se presenta la curva de extracción de CO_3^{2-} en función de la concentración de LiOH , después del tratamiento con BaCl_2 . Para una concentración de 40 g/L de LiOH , el contenido residual de CO_3^{2-} fue del 0,18%.

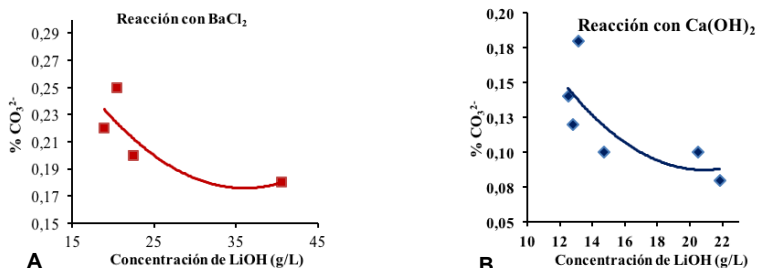


Figura 4. Curvas de extracción de carbonato presentes en el hidróxido de litio

En la Figura 4B se muestra la curva de extracción de CO_3^{2-} en función de la concentración de LiOH , después del tratamiento con Ca(OH)_2 . Para una concentración de 22 g/L de LiOH , el contenido residual de CO_3^{2-} fue del 0,08%. De esta manera se concluye que, la

mayor eficiencia de eliminación de los iones CO_3^{2-} en el tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La solución final conteniendo LiOH , luego del tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se concentró por evaporación a valores próximos a la saturación. Después, dicha solución fue enfriada y recristalizada bajo la forma de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Finalmente, el sólido obtenido presentó una pureza del 55,15%, mayor a la pureza del producto de origen nacional, pero inferior a los requisitos mínimos para un producto grado batería, 56,5%, Tabla 4.

Tabla 4. Purificación de hidróxido de litio después de tratamiento con hidróxido de calcio.

$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	grado técnico	purificado con calcio	FMC, grado batería	Rockwood, grado batería
Pureza	54,77%	55,15%	56,50%	56,50%

CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales se pudo comprobar la factibilidad de la purificación del Li_2CO_3 de fabricación nacional, grado técnico y pureza 98,5%, transformándolo en un producto de grado batería. La mayor pureza Li_2CO_3 obtenida fue del 99,74 %, usando una etapa de extracción de SO_3^{2-} , principal contaminante, con una relación sólido: líquido de 1:2.

En el caso del LiOH , el producto purificado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presentó una pureza del 55,15%, mayor que la pureza del producto de origen nacional, pero aún inferior a los requisitos mínimos utilizado para la fabricación baterías, el cual es con 56,5% de pureza.

REFERENCIAS

- P. F. A. Braga y S. C. A. França. Série Estudos e Documentos 81 – Lítio: Um Mineral Estratégico. CETEM/MCTI 2013. Disponible em: <http://www.cetem.gov.br/series/>
- D. R. LIDE (Editor in chief). Handbook of chemistry and physics, 85th.ed, 2004 – 2005, CRC Press. Chapter 4, p. 49-86. Chapter 8, p. 123-128.
- T G. Goonan. Lithium Use in Batteries Available at:
< http://pubs.usgs.gov/circ/1371/pdf/circ1371_508.pdf > Accessed on: 30 mar. 2016.
1. D. W. Jeppson, J. L. Ballif, W. W. Yuan y B. E. Chou. Lithium literature review: Lithium's properties and interactions. Han-

ford Engineering Development Lab., 1978.

L. Moreno. Lithium Industry – A strategic energy metal. Significant increase in demand ahead. Euro Pacific Canada. www.theglobeandmail.com/globe-investor/investment-ideas/research_reports/article13854019.ece/BINARY/Euro_Pacific_Canada_Lithium_Report_Aug2013x.pdf

G. D. Rosales y P. F. A. Braga. Estudio de la extracción de Li a partir de α -espodumeno por los métodos ácido y alcalino. Relatório Final de Estágio Elaborado para o CETEM - DRE0001-00-14. Coordenação de Processos Mineraiis – COPM, CETEM, Rio de Janeiro, 2014.

J. Stafford. Lithium war heats up after launch of Tesla Model 3. Oilprice.com. Disponível em: <http://www.mineweb.com/news/energy/lithium-war-heats-up-after-launch-of-tesla-model-3/>.

M. F. N. C. Rosolem. Bateria de Lítio-íon-Estado da Arte. II Seminário sobre Lítio-Brasil, CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, 2016.

S. C. A. França y P. F. A. Braga. Aplicações dos compostos de lítio: mercados internacional, nacional e perspectivas. II Seminário sobre Lítio-Brasil, CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, 2016.