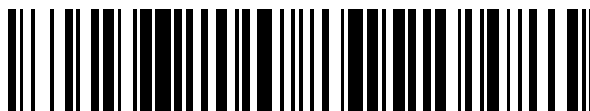


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 030**

51 Int. Cl.:

C01B 25/37 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2008 PCT/EP2008/063348**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2009 WO09050055**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2008 E 08805089 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2203383**

54 Título: **Ortofosfato de hierro(III) para acumuladores de iones Li**

30 Prioridad:

16.10.2007 DE 102007049757

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

28.10.2016

73 Titular/es:

**CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG (100.0%)
RHEINSTRASSE 27
55257 BUDENHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**WISSEMBORSKI, RÜDIGER;
BÜHLER, GUNNAR;
MARKMANN, JOACHIM y
KÜMMET, DAVID**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 588 030 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

Ortofosfato de hierro(III) para acumuladores de iones Li

La presente invención se refiere a un ortofosfato de hierro(III), a su preparación, así como a su uso para la producción de material de cátodo de LiFePO_4 para acumuladores de iones Li.

5 Acumuladores de iones Li recargables son acumuladores de energía ampliamente difundidos, en particular en el sector de la electrónica móvil, dado que el acumulador de iones Li se distingue por una elevada densidad de energía y puede suministrar una elevada tensión nominal de 3,7 voltios, de modo que el acumulador de iones Li, con un rendimiento equiparable es claramente más pequeño y más ligero que los acumuladores habituales. Como materiales del cátodo se han establecido espinelas tales como LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ y LiMn_nO_4 . Con el fin de
10 aumentar la seguridad de los acumuladores de iones Li, ante todo en relación con una sobrecarga térmica en funcionamiento, se desarrolló LiFePO_4 como material del cátodo. Este material se distingue por un mejor rendimiento, una capacidad específica más elevada, así como una elevada estabilidad térmica en funcionamiento.

Al material del cátodo de un acumulador se le establecen elevados requisitos de pureza, dado que toda contaminación, que puede pasar a formar reacciones redox indeseadas durante el funcionamiento (carga o bien
15 descarga), puede influir negativamente sobre el rendimiento del acumulador. El tipo y la concentración de las posibles contaminaciones dependen esencialmente de la calidad de las materias primas empleadas para la producción del material del cátodo. En el proceso de producción del material del cátodo pueden adoptarse medidas para la posterior reducción de impurezas. Por lo tanto, es digno de esfuerzo utilizar materiales de partida o bien materias primas puros en la medida de lo posible para la producción del material del cátodo.

20 Un material de partida para la preparación de LiFePO_4 para acumuladores de iones litio es ortofosfato de hierro, cuya pureza y estructura o bien morfología influye esencialmente sobre la calidad del material del cátodo preparado a partir del mismo.

Procedimientos conocidos para la preparación de ortofosfato de hierro(III) utilizan FeSO_4 y FeCl_3 como materiales de
25 partida o bien materias primas, pero también compuestos precursores metalorgánicos tales como FeC_2O_2 (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Hierro Parte B, páginas 773 y siguientes; documento US-A-3.407.034; C. Delacourt et al., Chem. Mater. 2003, 15, 5051-5058; Zhicong Shi et al., Electrochemical and Solid State Letters 2005, 8, A396-A399). En el caso de estos materiales de partida, el componente de fósforo o fosfato se incorpora a través de una sal fosfato o bien ácido fosfórico. En los procedimientos descritos son siempre necesarios también adiciones de HCl , NaOH , NH_3 , NaClO_3 o tensioactivos, con el fin de controlar las propiedades químico-físicas de los productos obtenidos. Esto tiene como consecuencia que los materiales, producidos de esta manera, contengan siempre
30 impurezas de aniones tales como cloruro o sulfato, cationes tales como sodio o amonio, o componentes orgánicos. A gran escala, estas impurezas se pueden eliminar, en todo caso, sólo mediante procesos de purificación altamente complejos y costosos.

Otras contaminaciones catiónicas tales como, p. ej., metales de transición, que estaban originalmente presentes en
35 las materias primas empleadas tales como, p. ej., FeSO_4 o FeCl_3 , por lo general no pueden ser separadas o separadas por lavado de forma sencilla, debido a que éstas forman, por norma general, sales fosfato difícilmente solubles y cristalizan conjuntamente con el fosfato de hierro deseado.

El documento WO 02/30815 describe un procedimiento para la preparación de LiFePO_4 a partir de fosfato de hierro y litio, en el que para la preparación del fosfato de hierro un óxido de hierro se disuelve bajo calentamiento en ácido
40 fosfórico al 85%. A continuación, la disolución se diluye hasta que se haya alcanzado el límite de solubilidad y el material cristalice. Mediante dilución fraccionada se deben separar con ello fosfatos de metales indeseados que poseen un producto de solubilidad menor que FePO_4 . Este procedimiento tiene el inconveniente de que requiere un empleo muy alto de energía y mucho agua con el fin de precipitar el producto. En el caso de este procedimiento se forma un complejo soluble del hierro que es estable a lo largo de semanas y que cristaliza sólo lentamente. Esto
45 reduce considerablemente el rendimiento rentable del producto. Mediante ebullición de la disolución a lo largo de varios días se puede aumentar el rendimiento, lo cual exige, no obstante, un consumo de energía muy elevado. Además, en el caso del procedimiento precipita una gran cantidad de ácido fosfórico diluido, la cual, sólo después de concentración, puede ser empleada de nuevo en el proceso. Por lo tanto, el procedimiento no es interesante tanto desde puntos de vista económicos como ecológicos.

Los procedimientos según el estado de la técnica para la preparación de fosfatos de hierro tienen otros
50 inconvenientes cuando se haya de utilizar el producto fosfato de hierro obtenido para la preparación de LiFePO_4 para acumuladores de iones Li. Puntos de vista importantes para la idoneidad del material son la morfología y la granulometría de los fosfatos de hierro. Mediante el procedimiento de la precipitación de fosfato de hierro según el estado de la técnica se obtienen cristales de diferente tamaño. No obstante, éstos tienen una pequeña superficie en
55 comparación con otras morfologías de cristales. Para la aplicación como material del cátodo en acumuladores de iones Li es ventajoso un fosfato de hierro con una gran superficie del cristal con el fin de garantizar una penetración

de los iones litio en gran número y con una elevada velocidad. Además de ello, es ventajoso obtener cristales de pequeño tamaño con el fin de reducir los tramos y tiempos de difusión de los iones litio. Además, se desea una elevada densidad aparente y compresibilidad del material con el fin de realizar una elevada densidad de acumulación de energía en el material del cátodo producido.

- 5 Por lo tanto, la misión de la presente invención consistía en proporcionar un fosfato de hierro y un procedimiento para su preparación, en el que se superen los inconvenientes conocidos del estado de la técnica y que posea las propiedades deseadas precedentemente descritas.

10 La misión de la presente invención se resuelve mediante un procedimiento en el que compuestos de hierro(II), hierro(III) o hierro (II,III) mixtos, elegidos de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos, se hacen reaccionar con ácido fosfórico con una concentración en el intervalo de 5% a 50% a una temperatura en el intervalo de 50° a 180°C y durante un espacio de tiempo de 0,5 min a 120 min, después de la reacción hierro (II), eventualmente presente, se transforma en hierro (III) mediante la adición de un agente oxidante, y de la mezcla de reacción se separa ortofosfato de hierro(III) sólido.

15 Se emplea una disolución acuosa de ácido fosfórico de una pureza lo más elevada posible con el fin de mantener baja la incorporación de impurezas.

20 El ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención se presenta en forma de cristales en forma de plaquitas. Estos cristales tienen un espesor de < 300 nm, preferiblemente < 200 nm, de manera particularmente preferida de < 100 nm. Las dimensiones de los cristales en forma de plaquitas en las dos dimensiones perpendiculares al grosor se encuentran en el intervalo de los sub-micrómetros, preferiblemente en el intervalo de 200 a 1000 nm, de manera particularmente preferida de 300 a 900 nm, de manera muy particularmente preferida de 400 a 800 nm.

25 En el caso del procedimiento conforme a la invención, los compuestos de hierro en forma de materias primas en forma de polvo empleados se pueden mezclar directamente con el ácido fosfórico y se pueden hacer reaccionar. Alternativamente, los compuestos de hierro se pueden generar de nuevo también primeramente a través de una precipitación precedente y, a continuación, se pueden continuar elaborando como torta de filtración, es decir, puede mezclarse con el ácido fosfórico.

30 En función del contenido en humedad y del tipo de materia prima, se pueden emplear aquí ácidos fosfóricos con diferentes concentraciones. Conforme a la invención, se emplea un ácido fosfórico con una concentración en el intervalo de 5% a 50%. Concentraciones inferiores no proporcionan las velocidades de reacción deseadas de los compuestos de hierro para dar ortofosfato de hierro. En el caso de una concentración de ácido fosfórico demasiado alta, el ortofosfato de hierro deseado permanece en disolución y no cristaliza en un tiempo, cantidad y/o morfología aceptable.

35 En una forma de realización preferida de la invención, la reacción del compuesto de hierro con ácido fosfórico se lleva a cabo con una concentración de ácido fosfórico en el intervalo de aproximadamente 8% a aproximadamente 23%. Esto corresponde, en el caso de un ácido fosfórico puro, a una densidad en el intervalo de 1,042 g/l a 1,133 g/l.

40 Mediante la mezcladura de la materia prima de hierro con el ácido fosfórico se forma primeramente una precipitación coloreada o bien enturbada por la porción de sólido de la materia prima. En una forma de realización de la invención, la suspensión se calienta entonces hasta una temperatura de reacción elevada. La reacción de los compuestos de hierro con ácido fosfórico se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 180°C, preferiblemente en el intervalo de 60°C a 150°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 70°C a 120°C.

La reacción de los compuestos de hierro tiene lugar en un espacio de tiempo de 0,5 min a 120 min, preferiblemente de 1 min a 60 min, de manera particularmente preferida de 2 min a 30 min. El final de la reacción se puede establecer en un cambio de color que se manifiesta desde un color amarillo pálido a un color rosa.

45 En una forma de realización de la invención, la reacción del compuesto de hierro con ácido fosfórico se lleva a cabo bajo intensa mezcladura a fondo de la tanda de reacción, preferiblemente con agitación. Para ello se pueden emplear todos los mezcladores y agitadores conocidos en el sector que son adecuados para una finalidad de uso de este tipo. También se pueden utilizar ventajosamente mezcladores de haz de guía, homogeneizadores, células de reacción de flujo, etc. para la mezcladura a fondo y/o el movimiento de la tanda de reacción.

50 El ortofosfato de hierro(III) de acuerdo con la invención se prepara empleando compuestos de hierro(II), hierro(III) o hierro (II,III) mixtos como materiales de partida. En función de cuáles de estos productos y en qué cantidades se empleen, la mezcla de reacción contiene, después de la reacción con el ácido fosfórico, más o menos hierro(II). Éste se transforma conforme a la invención, mediante la adición de un oxidante, en hierro (III). La oxidación de hierro (II) en hierro (III) se puede llevar a cabo con cualquier oxidante adecuado. En una forma de realización de la invención, la oxidación de hierro (II) eventualmente presente se lleva a cabo mediante la adición de peróxido de hidrógeno (H₂O₂). En una forma de realización alternativa de la invención, la oxidación se lleva a cabo mediante la aportación

de aire u oxígeno en una forma esencialmente pura. En otra forma de realización alternativa de la invención, la oxidación se lleva a cabo mediante aportación de ozono. La oxidación mediante la adición de un oxidante adecuado se lleva a cabo preferiblemente inmediatamente después de finalizada la reacción de los compuestos de hierro con ácido fosfórico. En el caso de la reacción de oxidación, la temperatura de la mezcla de reacción se puede mantener en la temperatura previamente ajustada para la reacción de los compuestos de hierro con ácido fosfórico o cerca de la misma. Alternativamente, la reacción de oxidación puede llevarse a cabo, después del enfriamiento de la mezcla de reacción, a temperatura ambiente o inferior. No obstante, la reacción de oxidación a temperatura elevada discurre, por norma general, más fácil y rápidamente, por lo que se prefiere la realización de la reacción de oxidación a temperatura elevada.

La reacción de oxidación se lleva a cabo hasta que en la mezcla de reacción ya no se pueda detectar o bien esencialmente no se pueda detectar hierro(II) alguno. A continuación, el ortofosfato de hierro(III) se separa de la mezcla de reacción. En una forma de realización de la invención, el ortofosfato de hierro(III) se separa de la mezcla de reacción mediante filtración. En el caso de formas de realización alternativas, la separación del ortofosfato de hierro(III) de la mezcla de reacción tiene lugar por sedimentación, centrifugación o combinaciones de los procedimientos de separación antes mencionados. Convenientemente, el ortofosfato de hierro(III) separado de la mezcla de reacción se seca a continuación a temperatura elevada y/o a presión reducida. Alternativamente, después de la separación, el ortofosfato de hierro(III) se puede continuar utilizando también ventajosamente en forma húmeda.

El procedimiento para la preparación del ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención tiene algunas ventajas ecológicas y económicas con respecto a otros procedimientos conocidos. Las aguas madres que permanecen después de la separación del ortofosfato de hierro(III) no contienen esencialmente productos de reacción impurificantes tales como, por ejemplo, sulfatos o cloruros que quedan en el caso de los procedimientos conocidos según el estado de la técnica en los que se emplean sulfato de hierro o cloruro de hierro como material de partida. Por lo tanto, las aguas madres del procedimiento conforme a la presente invención pueden ajustarse, mediante la adición de ácido fosfórico concentrado, de nuevo a la concentración deseada y, por consiguiente, se pueden devolver por completo al proceso. Esto ahorra gastos y evita residuos indeseados.

El ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención se diferencia también estructuralmente y en relación con su composición o bien impurezas de ortofosfato de hierro(III), preparado según procedimientos conocidos del estado de la técnica. En ello cooperan, entre otros, también los compuestos de hierro(II), hierro(III) y hierro(II,III) mixtos empleados como materiales de partida que se eligen de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos. A diferencia de la presente invención, los procedimientos conocidos para la preparación de ortofosfato de hierro(III) según el estado de la técnica emplean, entre otros, sulfato de hierro o materias primas con contenido en sulfatos y controlan el transcurso del valor del pH de la reacción con lejía de sosa. Por lo tanto, los fosfatos de hierro obtenidos contienen elevados residuos de sulfato y sodio, los cuales influyen de nuevo negativamente sobre el rendimiento de materiales del cátodo para acumuladores de iones Li que se preparan a partir de los fosfatos de hierro.

En una forma de realización de la presente invención, el ortofosfato de hierro(III) presenta un contenido en azufre < 300 ppm. En otra una forma de realización de la presente invención, el ortofosfato de hierro(III) presenta un contenido en nitrato < 100 ppm. Un contenido en azufre, presente la mayoría de las veces como sulfato, demasiado elevado y un contenido en nitrato demasiado elevado perjudican la calidad de un material del cátodo de LiFePO_4 preparado a partir del ortofosfato de hierro(III) para acumuladores de iones Li, dado que estos aniones pasan a formar parte de reacciones redox indeseadas. En otra forma de realización de la invención, el ortofosfato de hierro(III) presenta un contenido en sodio y potasio de en cada caso < 300 ppm. Iones sodio y potasio perjudican asimismo la calidad de un material del cátodo de LiFePO_4 preparado a partir del ortofosfato de hierro(III), dado que pueden ocupar sitios del litio.

Las propiedades del producto conforme a la invención, a saber del ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención, se ven esencialmente influenciadas por su procedimiento de preparación y los materiales de partida utilizados para su preparación y se diferencian del ortofosfato de hierro(III) según el estado de la técnica.

Ortofosfatos de hierro(III), que se preparan según procedimientos generalmente conocidos a partir de sulfato de hierro o cloruro de hierro, presentan, además, también diferencias en la estructura cristalina. Investigaciones de la estructura por rayos X han demostrado que los ortofosfatos de hierro(III) preparados según el estado de la técnica a partir de sulfato de hierro o cloruro de hierro se presentan predominantemente en la estructura de metastrengita I con pequeñas proporciones de strengita y metastrengita II (fosfosiderita). Frente a ello, en el caso de investigaciones de la estructura por rayos X de ortofosfatos de hierro(III) preparados conforme a la invención se comprobó que éstos se presentan predominantemente en la estructura de metastrengita II (fosfosiderita) con muy pocas porciones detectables de strengita y metastrengita I, presentándose > 80% en peso, preferiblemente > 90% en peso, de manera particularmente preferida > 95% en peso del ortofosfato de hierro(III) en la estructura de metastrengita II (fosfosiderita).

La presencia de las tres formas alótropas precedentemente descritas de ortofosfato de hierro (III) (metastrengita I, metastrengita II y strengita) está asimismo descrita en la bibliografía, tal como la dificultad de producir un sistema puro en fases (C. Delacourt et al., Chem. Mater. 2003 15, 5051-5058). En contra de las reservas expresadas en la bibliografía, los autores de la invención han encontrado ahora que con el procedimiento descrito en esta memoria se puede preparar también, en una forma notablemente pura, el fosfato de hierro(II) en la estructura de metastrengita II, también en un intervalo del valor de pH determinada por el ácido fosfórico.

El ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención presenta una morfología en forma de plaquitas con estructura metastrengita II. Esta estructura permite un empaquetamiento de los cristallitos y las partículas considerablemente más compacto con respecto a partículas esféricas con un menor volumen de exclusión. Por lo tanto, con el ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención se pueden realizar densidades aparentes elevadas, lo cual es particularmente ventajoso para el empleo en materiales de cátodo de LiFePO_4 . Un pequeño grosor de las plaquitas de cristales garantiza, por ejemplo, una elevada velocidad de reacción en la preparación de LiFePO_4 , así como un mayor rendimiento del material del cátodo acabado, dado que los tramos de difusión de los iones Li se pueden reducir claramente con respecto al material habitual.

El ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención posee, por lo tanto, al menos en una dimensión un tamaño medio de partículas $< 1 \mu\text{m}$, preferiblemente $< 500 \text{ nm}$, de manera particularmente preferida $< 100 \text{ nm}$. Además de ello, el ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención presenta, en una forma de realización preferida, una densidad aparente $> 600 \text{ g/l}$, preferiblemente $> 800 \text{ g/l}$, de manera particularmente preferida $> 1000 \text{ g/l}$.

El ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención muestra, por consiguiente, un tamaño de partícula muy fino y, a pesar de ello, al mismo tiempo una densidad aparente muy elevada. En comparación con el estado de la técnica, esto era sorprendente. Ortofosfatos de hierro(III), que se preparan según procedimientos generalmente conocidos a partir de sulfato de hierro o cloruro de hierro, presentan habitualmente un tamaño de partícula primaria de $> 1 \mu\text{m}$, con lo cual se pueden realizar también elevadas densidades aparentes de $> 1000 \text{ g/l}$. Si de acuerdo con estos procedimientos conocidos se preparan correspondientes ortofosfatos de hierro(III) a partir de sulfato de hierro o cloruro de hierro con menores tamaños de partículas primarias en el intervalo sub-micrométrico, entonces sólo se pueden alcanzar pequeñas densidades aparentes de hasta 400 g/l . Los motivos de ello estriban presumiblemente en la morfología de las partículas influenciada por la estructura cristalina y la distribución del tamaño de partícula. La morfología de ortofosfatos de hierro(III), que se preparan a partir de sulfato de hierro o cloruro de hierro según procedimientos generalmente conocidos, se compone predominantemente de partículas esféricas, mientras que, por el contrario, el ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención posee la morfología precedentemente descrita con una elevada proporción de cristales angulosos en forma de plaquitas (véanse las Figuras 1a y 2a).

La presente invención comprende el producto ortofosfato de hierro(III) como tal, según se describe en esta memoria y las reivindicaciones adjuntas, así como el procedimiento descrito en esta memoria para su preparación, su uso para la preparación de material de cátodo de LiFePO_4 para acumuladores de iones Li. Además de ello, la presente invención comprende material de cátodo de LiFePO_4 para acumuladores de iones Li, preparado utilizando ortofosfato de hierro(III) tal como se describe y reivindica en esta memoria, así como acumuladores de iones Li que comprenden un material de cátodo de LiFePO_4 del tipo antes mencionado.

Otras ventajas, características y formas de realización de la presente invención resultan de los Ejemplos siguientes que explican la presente invención, pero que no han de limitarla.

Ejemplo 1

2,4 l de disolución de ácido fosfórico con una densidad de $1,121 \text{ g/l}$ se calentaron hasta 92°C y, a continuación, se mezclaron con 130 g de Fe_3O_4 (razón social FarbuHuzhou Huaman Chem. Ind. Co. Ltd.). La mezcla de reacción se agitó y después de 11 min tuvo lugar un cambio de color a gris, lo cual fue considerado un signo del fin de la reacción. A la temperatura precedentemente ajustada se añadieron entonces, gota a gota, 35 ml de H_2O_2 al 35% en el espacio de 6 min , con el fin de oxidar hierro(II) presente en la mezcla de reacción a hierro(III). El contenido en hierro(II) en la mezcla de reacción se controló con varillitas de ensayo correspondientes de la razón social Merck. Tan pronto como ya no se podía detectar hierro(II), la tunda coloreada de rosa-grisáceo se agitó durante otros 15 min . El color varió hacia rosa. El producto se separó por filtración y se secó a 150°C bajo la presión atmosférica.

Rendimiento en húmedo: 370 g

Rendimiento en seco: 305 g

Rendimiento en %: $96,7$

Densidad aparente: 920 g/l

Ejemplo 2

5 1 l de disolución de ácido fosfórico con una densidad de 1,133 g/l se calentó hasta 95°C y, a continuación, se mezcló con 92 g de hidróxido de hierro recientemente precipitado (contenido en sólidos, aprox. 63%). Después de 5 min tuvo lugar un cambio de color hacia gris. A la temperatura previamente ajustada se añadieron gota a gota, en el espacio de 4 min, 22 ml de H₂O₂ al 35%. La mezcla de reacción se mantuvo a continuación todavía durante 19 min a 100°C, hasta que el color cambió a rosa. El producto se separó por filtración y se secó a 150°C a la presión del entorno.

Rendimiento en húmedo: 214 g

Rendimiento en seco: 124 g

10 Rendimiento en %: aprox. 93

Densidad aparente: 890 g/l

Ejemplo 3

15 2,7 l de disolución de ácido fosfórico con una densidad de 1,09 g/l se calentaron hasta 90°C y, a continuación, se mezclaron con 200 g de una torta de filtración de hidróxido-carbonato de hierro recién precipitado (contenido en sólidos aprox. 48%). Durante la adición en porciones la temperatura ascendió a 96°C. Después de 5 min tuvo lugar un cambio de color hacia rojo-grisáceo. Después se añadieron, en el espacio de 4 min, 20 g de H₂O₂ al 35%. El contenido en hierro(II) se verificó de nuevo con correspondientes varillitas de ensayo de la razón social Merck. A continuación, la tanda se agitó durante otros 15 min, se filtró y se secó a 150°C bajo la atmósfera del entorno.

Rendimiento en húmedo: 193 g

20 Rendimiento en seco: 128 g

Rendimiento en %: aprox. 96

Densidad aparente: 810 g/l

Descripción de las figuras

25 La Figura 1a muestra una fotografía de un microscopio electrónico de barrido de un ortofosfato de hierro(III) con estructura cristalina metastrengita I, preparado según un procedimiento conocido según el estado de la técnica, a partir de Fe(II)SO₄ con ácido fosfórico.

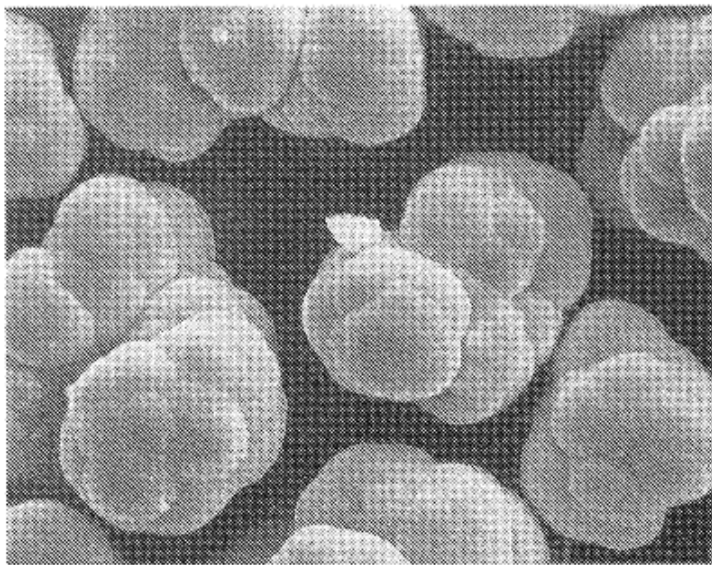
La Figura 1b muestra un espectro XRD del ortofosfato de hierro(III) de la Figura 1a.

30 La Figura 2a muestra una fotografía de un microscopio electrónico de barrido de ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención, preparado a partir de FeO conforme al Ejemplo 1, que se presenta predominantemente en la estructura cristalina metastrengita II.

La Figura 2b muestra un espectro XRD del ortofosfato de hierro(III) de la Figura 2a.

REIVINDICACIONES

1. Ortofosfato de hierro(III) de la fórmula general $\text{FePO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 2,5$), en donde el ortofosfato de hierro(III) se presenta en forma de cristales en forma de plaquitas con un espesor de < 300 nm y que al menos en una dimensión posee un tamaño medio de partículas primarias de < 1 μm , y en donde $> 80\%$ en peso del ortofosfato de hierro(III) se presenta en la estructura cristalina de metastrengita II (fosfosiderita), preparado mediante un procedimiento, en el que compuestos de hierro(II), hierro(III) o hierro(II,III) mixtos, elegidos de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos, se hacen reaccionar con ácido fosfórico con una concentración en el intervalo de 5% a 50% a una temperatura en el intervalo de 50° a 180°C y durante un espacio de tiempo de 0,5 min a 120 min, después de la reacción hierro(II), eventualmente presente, se transforma en hierro(III) mediante la adición de un agente oxidante, y de la mezcla de reacción se separa ortofosfato de hierro(III) sólido.
2. Ortofosfato de hierro(III) según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción de los compuestos de hierro con ácido fosfórico se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 60°C a 150°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 70°C a 120°C.
3. Ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción de los compuestos de hierro con ácido fosfórico se lleva a cabo bajo intensa mezcladura a fondo.
4. Ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción de los compuestos de hierro con ácido fosfórico se lleva a cabo durante un espacio de tiempo de 1 min a 60 min, de manera particularmente preferida de 2 min a 30 min.
5. Ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción de los compuestos de hierro con ácido fosfórico se lleva a cabo con ácido fosfórico con una concentración en el intervalo de 8% a 23%.
6. Ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la oxidación de hierro(II) eventualmente presente se lleva a cabo mediante la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o mediante la aportación de aire, oxígeno puro u ozono.
7. Ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ortofosfato de hierro(III), después de la separación de la mezcla de reacción, se seca a temperatura elevada y/o a presión reducida.
8. Ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que $> 90\%$ en peso, de manera particularmente preferida $> 95\%$ en peso del ortofosfato de hierro(III) se presenta en la estructura cristalina de metastrengita II (fosfosiderita).
9. Ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en al menos una dimensión posee un tamaño medio de partícula < 500 nm, de manera particularmente preferida < 100 nm.
10. Ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta una densidad aparente > 600 g/l, preferiblemente > 800 g/l, de manera particularmente preferida > 1000 g/l.
11. Ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta un contenido en sodio y potasio de en cada caso < 300 ppm y/o un contenido en azufre < 300 ppm y/o un contenido en nitrato < 100 ppm.
12. Uso de ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes, para la producción de material de cátodo de LiFePO_4 para acumuladores de iones Li.
13. Material de cátodo de LiFePO_4 para acumuladores de iones Li, producido utilizando ortofosfato de hierro(III) según una de las reivindicaciones precedentes.
14. Procedimiento para la preparación de ortofosfato de hierro(III) de la fórmula general $\text{FePO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 2,5$), en el que compuestos de hierro(II), hierro(III) o hierro(II,III) mixtos, elegidos de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos, se hacen reaccionar con ácido fosfórico con una concentración en el intervalo de 5% a 50% a una temperatura en el intervalo de 50° a 180°C y durante un espacio de tiempo de 0,5 min a 120 min, después de la reacción hierro(II), eventualmente presente, se transforma en hierro(III) mediante la adición de un agente oxidante, y de la mezcla de reacción se separa ortofosfato de hierro(III) sólido.
15. Acumulador de iones Li, que comprende un material de cátodo de LiFePO_4 según la reivindicación 13



fotografía SEM (6000X):
Ortofosfato férrico - S. E. 53-82

Figura 1a: Fotografía de un microscopio electrónico de barrido de un ortofosfato de hierro(III) con estructura cristalina metastrengita I, preparado según un procedimiento conocido según el estado de la técnica, a partir de Fe(II)SO_4 con ácido fosfórico.

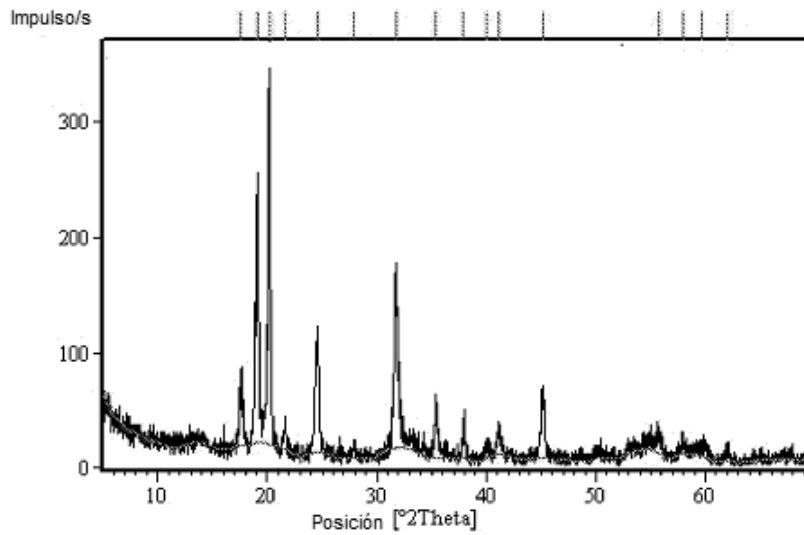


Figura 1b: Espectro XRD del ortofosfato de hierro(III) de la Figura 1a.

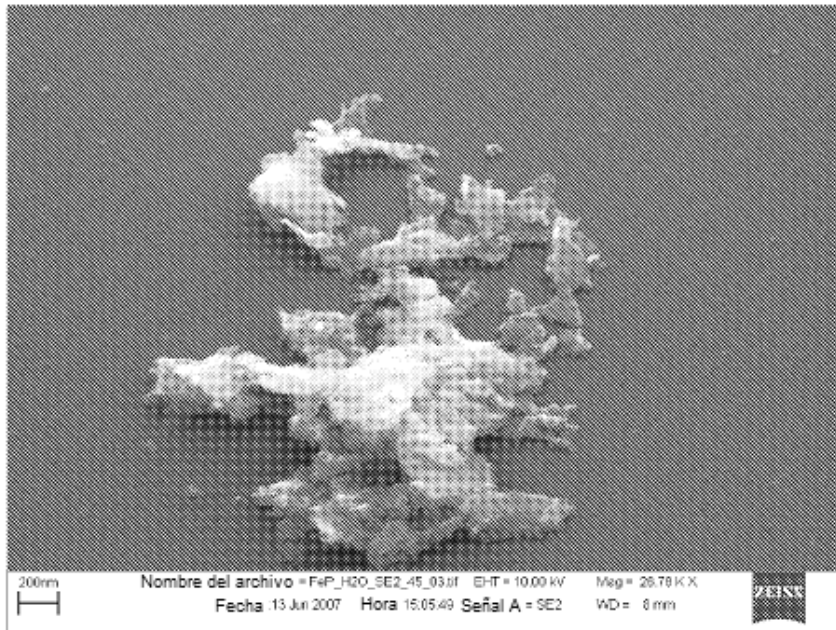


Figura 2a: Fotografía de un microscopio electrónico de barrido de ortofosfato de hierro(III) conforme a la invención, preparado a partir de FeO conforme al Ejemplo 1, que se presenta predominantemente en la estructura cristalina metastrengita II.

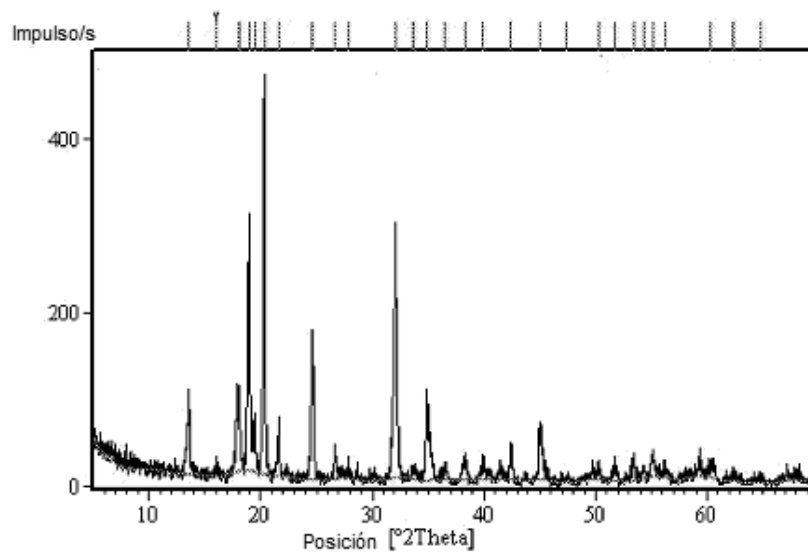


Figura 2b: muestra un espectro XRD del ortofosfato de hierro(III) de la Figura 2a.