

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 972**

51 Int. Cl.:

C01B 25/37 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2010** **PCT/EP2010/052108**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2010** **WO10097341**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2010** **E 10707487 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** **EP 2401228**

54 Título: **Producción de ortofosfato de hierro**

30 Prioridad:

26.02.2009 DE 102009001204

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

06.02.2017

73 Titular/es:

CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG (100.0%)
Rheinstrasse 27
55257 Budenheim, DE

72 Inventor/es:

BÜHLER, GUNNAR y
SCHWARZ, KILIAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 599 972 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

Producción de ortofosfato de hierro

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ortofosfato de hierro (III) con pureza especialmente elevada.

- 5 Los fosfatos de hierro se aplican en muchos sectores, por ejemplo como complemento alimenticio o como aditivo para productos alimenticios para el enriquecimiento en sustancias minerales, como producto activo en molusquicidas, en la industria cerámica o como materia prima para la obtención de material catódico de LiFePO_4 para acumuladores de iones Li. En este caso, cada campo de aplicación plantea requisitos individuales en el fosfato de hierro, siendo especialmente significativa en especial la pureza química en algunas
10 aplicaciones. Frecuentemente, también tiene un significado crítico para el éxito de la aplicación la morfología o la finura de partículas del fosfato de hierro, por ejemplo si se considera la biocompatibilidad para organismos.

- Los acumuladores de iones Li recargables son dispositivos de acumulación de energía ampliamente extendidos, en especial en el sector de electrónica móvil, ya que el acumulador de iones Li se distingue por una densidad de energía elevada y puede proporcionar una tensión nominal elevada de 3,7 voltios, de modo que el acumulador
15 de iones Li, con un rendimiento comparable, es claramente más reducido y más ligero que los acumuladores convencionales. Como materiales catódicos se han establecido espinelas, como LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ y LiMn_2O_4 . Para aumentar la seguridad de los acumuladores de iones Li, sobre todo respecto a la sobrecarga térmica en el funcionamiento, se desarrolló LiFePO_4 como material catódico. Este material se distingue por un mejor rendimiento, una capacidad específica más elevada, sí como una estabilidad térmica elevada en el
20 funcionamiento.

- En el material catódico de un acumulador se plantean requisitos de pureza elevados, ya que toda contaminación, que puede entrar en reacciones redox no deseadas durante el funcionamiento (carga, o bien descarga), influye negativamente sobre el rendimiento del acumulador. El tipo y la concentración de posibles
25 contaminaciones depende esencialmente de la calidad de las materias primas empleadas para la obtención del material catódico. En el proceso de producción del material catódico se pueden adoptar medidas para la reducción adicional de impurezas, lo que está generalmente vinculado, no obstante, a un aumento de los costes de obtención. Por lo tanto es deseable emplear materiales de partida, o bien materias primas lo más puras posible para la obtención del material catódico.

- Un material de partida para la producción de LiFePO_4 para acumuladores de iones litio es ortofosfato de hierro, cuya pureza y estructura, o bien morfología, influyen esencialmente en la calidad del material catódico producido a partir del mismo.
30

- Procedimientos conocidos para la obtención de ortofosfato de hierro (III) usan FeSO_4 y FeCl_3 como materiales de partida, o bien materias primas, pero también compuestos precursores organometálicos, como FeC_2O_2 (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Eisen parte B, páginas 773 y siguientes; 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). El componente de fósforo, o bien fosfato, se introduce en estos materiales de partida a
35 través de una sal de fosfato, o bien ácido fosfórico. En los procedimientos descritos también son siempre necesarias adiciones de HCl, NaOH, NH_3 , NaClO_3 , o agentes tensioactivos, para controlar las propiedades químico-físicas de los productos formados. Esto tiene por consecuencia que los materiales producidos de este modo contienen invariablemente impurezas de aniones, como cloruro o sulfato, cationes, como sodio o amonio, o componentes orgánicos. A escala industrial, estas impurezas se pueden eliminar, si es posible, solo mediante
40 procedimientos de purificación altamente complejos y costosos.

- Otras contaminaciones catiónicas, como por ejemplo metales de transición, que estaban contenidas originalmente en las materias primas empleadas, como FeSO_4 o FeCl_3 , no se pueden eliminar o lixiviar
45 generalmente de manera sencilla, ya que, por regla general, también forman sales de fosfato poco solubles, y cristalizan junto con el fosfato de hierro deseado.

- La patente WO 02/30815 describe un procedimiento para la producción de LiFePO_4 a partir de fosfato de hierro y litio, disolviéndose un óxido de hierro de ácido fosfórico al 85 % bajo calentamiento para la producción de fosfato de hierro. A continuación se diluye la disolución hasta que se haya alcanzado el límite de solubilidad de FePO_4 , y el material cristalice. Este procedimiento tiene el inconveniente de requerir un aporte de energía muy
50 elevado y necesitar mucha agua para precipitar el producto. En este procedimiento se forma un complejo soluble de hierro, que es estable durante semanas y cristaliza apenas lentamente. Esto reduce considerablemente el rendimiento económico del producto. Mediante ebullición de la disolución durante varios días se puede aumentar el rendimiento, lo que requiere, no obstante, un gasto de energía muy elevado. Además, en el procedimiento se produce una gran cantidad de ácido fosfórico diluido, que se puede usar de
55 nuevo en el proceso solo tras concentración. Por lo tanto, el procedimiento no es interesante desde puntos de vista económicos, así como ecológicos.

Los procedimientos según el estado de la técnica para la producción de fosfatos de hierro tienen otros

inconvenientes si se debe emplear el producto de fosfato de hierro para la obtención de LiFePO_4 para acumuladores de iones Li. Puntos de vista importantes para la aptitud del material son la morfología y la distribución de tamaños de grano de los fosfatos de hierro. Mediante el procedimiento de precipitación de fosfato de hierro según el estado de la técnica se obtienen generalmente cristales esféricos de diferente tamaño. Sin embargo, éstos tienen una superficie reducida en comparación con otras morfologías de cristal. Para la aplicación como material catódico en acumuladores de iones Li es ventajoso un fosfato de hierro con una gran superficie de cristal para garantizar una penetración de iones litio en gran número y con velocidad elevada. Además es ventajoso obtener cristales con tamaño reducido para disminuir los tramos y tiempos de difusión de iones litio. Por lo demás, es deseable una alta densidad aparente y compresibilidad del material, para realizar una densidad de acumulación de energía elevada en el material catódico producido.

Algunos de los inconvenientes y problemas del estado de la técnica citados anteriormente se superan mediante un ortofosfato de hierro y un procedimiento para su producción según la solicitud de patente alemana paralelamente dependiente DE 102007049757, correspondiente a WO 2009/050055. En el procedimiento se hacen reaccionar compuestos oxídicos de hierro (II), hierro (III), o compuestos mixtos de hierro (II, III), con ácido fosfórico con una concentración en el intervalo de un 5 % a un 50 %, y tras la reacción se transforma hierro (II), presente en caso dado, en hierro (III) mediante adición de un medio oxidante, y se separa ortofosfato de hierro (III) sólido de la mezcla de reacción. El hierro (III) presente en el material de partida se precipita directamente como ortofosfato de hierro (III) mediante la adición de ácido fosfórico. No obstante, el procedimiento tiene el inconveniente de que, en el transcurso de la reacción, siempre coexisten parcialmente las materias primas, así como el producto, como materiales sólidos. Una separación de impurezas como disolución, o bien como materiales sólidos, no es posible de este modo. Por lo tanto, para alcanzar una pureza química elevada del producto se debe indicar y determinar la calidad y pureza de las materias primas.

Reale, P. et al., Synthesis and behaviour of hydrated iron (III) phosphates of interest as positive electrodes in Li batteries", Chem. Mater. 2003, 15, 5051-5058, describe la obtención de diversos alótropos de ortofosfato de hierro (II), esto es, strengita, metastrengita I y metastrengita II, mediante precipitación a partir de una disolución acuosa de H_3PO_4 y $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bajo control minucioso del valor de pH. El alótropo strengita se obtiene mediante aumento del valor de pH a aproximadamente 3 mediante adición de NaOH a una disolución diluida. La metastrengita I se obtiene bajo condiciones ácidas fuertes, pudiendo tener lugar una transformación en metastrengita II según valor de pH inicial. La metastrengita II se obtiene al añadir un exceso de HCl a la disolución de partida de ácido fosfórico y cloruro de hierro (III). La cristalización del producto requiere entonces un tiempo muy largo, de 12 días, para impedir impurezas con los otros dos alótropos.

La patente US 7 285 260 da a conocer un procedimiento para la producción de ortofosfato de hierro (III) a partir de Fe_2O_3 y ácido fosfórico bajo reflujo hasta la formación de un polvo rosa.

Por lo tanto, la tarea de la presente invención consistía en poner a disposición un procedimiento para la producción de ortofosfato de hierro (III), en el que se superaran los inconvenientes del estado de la técnica conocidos y con el que fuera obtenible ortofosfato de hierro (III) en pureza elevada de modo más sencillo frente a procedimientos de producción conocidos.

La tarea de la presente invención se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de ortofosfato de hierro (III) de la fórmula general $\text{FePO}_4 \cdot x \text{nH}_2\text{O}$ ($n \leq 2,5$), en el que

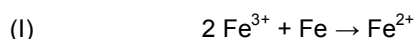
- a) Se produce una disolución acuosa que contiene iones Fe^{2+} al introducirse compuestos de hierro (II), hierro (III), o compuestos mixtos de hierro (II, III), seleccionados entre hidróxidos, óxidos, hidróxidos de óxido, hidratos de óxido, carbonatos y carbonatos de hidróxido, junto con hierro elemental, en un medio acuoso que contiene ácido fosfórico, y al disolverse iones Fe^{2+} y al hacerse reaccionar Fe^{3+} con Fe elemental (en una reacción de comproporciónación) para dar Fe^{2+} ,
- b) Se separa materiales sólidos de la disolución de Fe^{2+} de ácido fosfórico acuosa,
- c) Se añade un medio oxidante a la disolución de Fe^{2+} de ácido fosfórico acuosa para oxidar hierro (II) en la disolución, y se precipita ortofosfato de hierro (III) de la fórmula general $\text{FePO}_4 \cdot x \text{nH}_2\text{O}$.

En el procedimiento según la invención, las sustancias de partida (compuestos de hierro (II), hierro (III) o compuestos mixtos de hierro (II, III), hierro elemental) se pueden emplear en forma de polvo, preferentemente con tamaños de grano D50 en el intervalo de 0,01 μm a 300 μm , y mezclar y hacer reaccionar directamente con el medio acuoso que contiene ácido fosfórico, preferentemente con ácido fosfórico diluido. Alternativamente, las sustancias de partida, o una parte de las sustancias de partida, se pueden producir recientemente, primero a través de una precipitación y calcinación, que sigue eventualmente, y elaborar adicionalmente a continuación como torta de filtración. Se produce una suspensión teñida, o bien enturbada por la proporción de material sólido de la materia prima (negra a marrón a roja).

Si en este caso se trata de disolvente acuoso, esto comprende formas de realización que incluyen exclusivamente agua como medio líquido, pero también aquellas formas de realización en las que el medio líquido está constituido por agua en una parte preferentemente predominante, pero también puede contener

fracciones de disolventes, o bien líquidos miscibles con agua, orgánicos y/o iónicos. Es sabido que tales adiciones de disolvente pueden tener una influencia sobre el crecimiento cristalino, y con éste sobre la morfología de producto resultante.

- 5 En el medio acuoso que contiene ácido fosfórico se llega a una reacción redox entre Fe^{3+} a partir de los compuestos de hierro y el hierro elemental, formándose Fe^{2+} soluble en una proporción según la siguiente ecuación de reacción (I).



- 10 La carga de reacción se calienta a aproximadamente 2 hasta 25°C según materia prima, si el calor de reacción producido no se evacúa, lo que no es necesario en principio. Tras la extinción de la reacción se calienta la carga bajo agitación a temperaturas más elevadas, preferentemente por debajo de 65°C, reaccionando los materiales sólidos introducidos, según composición y pureza, más o menos completamente bajo formación de una disolución de Fe^{2+} teñida de verde típicamente. Después de aproximadamente 50 a 120 min, este paso del proceso ha concluido. El tiempo depende, entre otras cosas, de las materias primas y concentraciones empleadas.

- 15 Según pureza de los materiales sólidos empleados, en la disolución permanece una turbidez más o menos pronunciada, que es provocada por compuestos que son insolubles bajo las condiciones de reacción. Esta proporción de material sólido remanente se puede eliminar por medio de filtración sencilla, sedimentación, centrifugado, u otros medios apropiados. Las pesadas de estos materiales sólidos varían según selección de sustancias de partida empleadas en el procedimiento, concentración de ácido y temperatura de reacción.

- 20 Para eliminar otras impurezas, o bien sustancias y compuestos indeseables de la disolución, se pueden añadir ventajosamente reactivos de precipitación definidos a la disolución. De este modo se puede reducir, por ejemplo, el contenido en calcio en la disolución mediante adición de cantidades reducidas de ácido sulfúrico bajo precipitación de sulfato de calcio. Por lo demás, también se puede llevar a cabo ventajosamente una precipitación o electrolítica adicional, o separación de iones metálicos indeseables de la disolución, antes de obtener hierro (III) en la disolución de hierro (II) mediante oxidación, y precipitar el ortofosfato de hierro (III).

- 25 Una ventaja del procedimiento según la invención consiste en obtener como producto intermedio una disolución de hierro (II) homogénea de ácido fosfórico acuosa, de la que se puede separar todas las impurezas presentes como materiales sólidos, o transformables en materiales sólidos mediante adiciones de precipitación, o precipitables por vía electrolítica, con medios sencillos, antes de que se obtenga mediante oxidación y se precipite de nuevo como material sólido el ortofosfato de hierro (III) en la disolución de hierro (II) purificada, obtenida como producto intermedio. Por consiguiente, el material sólido ortofosfato de hierro (III) no se presenta en la disolución acuosa junto a otros compuestos de partida insolubles empleados originalmente, como es el caso, por ejemplo, en el procedimiento según la solicitud de patente alemana paralelamente dependiente DE 102007049757. El procedimiento según la invención permite de este modo, frente a otros procedimientos, la producción de ortofosfato de hierro (III) con pureza elevada, sin que se tengan que llevar a cabo procedimientos de purificación especialmente costosos de manera adicional.

- 30 En una forma de realización del procedimiento según la invención, la reacción de los compuestos de hierro se lleva a cabo junto con hierro elemental en medio acuoso que contiene ácido fosfórico, a una temperatura en el intervalo de 15°C a 90°C, preferentemente en el intervalo de 20°C a 75°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 25°C a 65°C. A una temperatura demasiado reducida, la velocidad de reacción es lenta y eventualmente poco rentable. A una temperatura demasiado elevada se puede llegar parcialmente a una precipitación prematura de ortofosfato de hierro (III), entre otras cosas debido a la posible reacción de cuerpos sólidos en las sustancias de partida sólidas contenidas en la suspensión. Por lo demás, mediante una temperatura demasiado elevada se favorece el desarrollo de reacciones secundarias, como se describe a continuación.

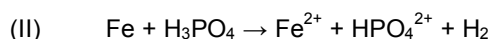
- 35 La reacción de los compuestos de hierro junto con hierro elemental en medio acuoso que contiene ácido fosfórico se lleva a cabo convenientemente bajo entremezclado intensivo, preferentemente bajo agitación. A tal efecto se pueden usar todos los mezcladores y agitadores conocidos en el sector, que son apropiados para tal fin de empleo. También se pueden utilizar ventajosamente mezcladores de haz conductor, homogeneizadores, células de reacción de flujo, etc, para el entremezclado y/o agitación de la carga de reacción.

- 40 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, la reacción de los compuestos de hierro junto con hierro elemental se lleva a cabo en medio acuoso que contiene ácido fosfórico durante un intervalo de tiempo de 1 min a 120 min, preferentemente de 5 min a 60 min, de modo especialmente preferente de 20 min a 40 min. La reacción de los compuestos de hierro junto con hierro elemental en medio acuoso que contiene ácido fosfórico se puede interrumpir naturalmente en cualquier momento mediante separación de materiales sólidos de la disolución acuosa, teniéndose una pérdida de rendimiento bajo ciertas circunstancias en el caso de reacción incompleta.

En el procedimiento según la invención, la concentración de ácido fosfórico en el medio acuoso asciende

convenientemente a un 5 % hasta un 85 %, preferentemente un 10 % a un 40 %, de modo especialmente preferente un 15 % a un 30 %, referido al peso de la disolución acuosa. Concentraciones de ácido fosfórico reducidas son ventajosas económicamente, pudiéndose desarrollar la reacción muy lentamente a concentraciones demasiado bajas, lo que puede ser también indeseable bajo puntos de vista económicos. A concentraciones de ácido fosfórico elevadas, como por ejemplo por encima de un 35 %, según finura de los compuestos de hierro empleados se puede llegar a su aglomeración, lo que aumenta el tiempo de reacción de comproporcionación entre Fe^{3+} y hierro elemental descrita anteriormente. También se observó una influencia de la concentración de ácido fosfórico sobre la finura del producto final. De este modo, una concentración de ácido fosfórico más reducida conduce más bien a un producto final más fino, con un tamaño de partícula medio $\text{D}_{50} < 35 \mu\text{m}$, mientras que una concentración de ácido fosfórico más elevada favorece más bien la obtención de un producto final más grosero, con un tamaño de partícula medio $\text{D}_{50} > 35 \mu\text{m}$. La concentración de ácido fosfórico se puede ajustar para el paso de precipitación tras la reacción de comproporcionación entre Fe^{3+} y hierro elemental, al añadirse ácido fosfórico concentrado o agua, o al eliminarse el agua contenida mediante evaporación. De este modo existe la posibilidad de controlar la finura del producto final ortofosfato de hierro (III) independientemente de las cantidades de materia prima empleadas para la obtención de la disolución de Fe^{2+} .

En una reacción secundaria entre el hierro elemental y el ácido fosfórico, según la siguiente ecuación de reacción (II) se produce gas de hidrógeno, que se debe evacuar selectivamente por motivos de seguridad.



Esta reacción secundaria no se puede suprimir, de modo que se debe emplear siempre un exceso estequiométrico de hierro elemental frente a la cantidad que se requiere para la reacción de Fe^{3+} en la materia prima de hierro según la ecuación de reacción (I) indicada anteriormente. La cantidad exacta de este exceso depende sensiblemente de las condiciones de reacción, como la finura, o bien la actividad superficial de los materiales sólidos empleados, la temperatura y la concentración de ácido. Un exceso de un pequeño porcentaje de la cantidad estequiométrica se ha mostrado suficiente en muchos casos. A temperaturas por encima de 40°C se observó un aumento de la velocidad de la reacción secundaria. Por encima de 70°C se puede establecer una precipitación simultánea de ortofosfato de hierro, de modo que no se obtiene una disolución de Fe^{2+} homogénea. Si se llega a la aglutinación del componente de hierro oxidado ya citada anteriormente, el hierro elemental reacciona sensiblemente a través de la reacción secundaria. Por lo tanto, las estequiometrías correspondientes se deben adaptar a las condiciones de reacción seleccionadas en cada caso, así como a la reactividad de las materias primas usadas.

Tras la disolución de hierro (II) del material de partida y la transformación de hierro (III) y de hierro elemental en hierro (II) mediante comproporcionación, tras la eliminación de impurezas presentes en caso dado, descrita anteriormente, se interrumpe el calentamiento de la reacción, o bien se limita la temperatura convenientemente a unos 85 a 100°C , y se añade medios oxidantes, hasta que se oxide esencialmente la proporción total de hierro (II) para dar hierro (III), y ya no se pueda identificar hierro (I), o bien no se haya superado una concentración de hierro (II) predeterminada. Bajo estas condiciones precipita el ortofosfato de hierro (III) como material sólido beige claro a teñido ligeramente de rosa. El intervalo de temperaturas citado anteriormente, de aproximadamente 85 a 100°C , se prefiere según la invención para la etapa de oxidación y precipitación, pero no están excluidos otros intervalos de temperatura. El producto se puede separar como material sólido mediante filtración u otros procedimientos de uso común. Mediante secado a diversas intensidades de secado se pueden obtener diversos productos de la fórmula general $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 2,5$).

Mediante ajuste de la concentración de ácido ya al comienzo durante el proceso de disolución, o bien también a continuación, poco antes o durante el proceso de oxidación, se puede controlar la morfología del producto. Se obtiene un producto con densidad aparente elevada si la precipitación se lleva a cabo a una concentración de ácido de 23-25 %. A concentraciones mayores y menores se obtienen productos con densidades aparentes reducidas.

En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, el medio oxidante, que se añade para oxidar hierro (II) en la disolución, es una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La disolución de peróxido de hidrógeno tiene preferentemente una concentración de un 15 a un 50 % en peso, de modo especialmente preferente un 30 a un 40 % en peso.

En formas alternativas de realización del procedimiento según la invención, el medio oxidante que se añade para oxidar hierro (II) en la disolución es un medio gaseoso seleccionado entre aire, oxígeno puro u ozono, que se insufla en la disolución acuosa.

La oxidación mediante adición de un medio oxidante apropiado se lleva a cabo de modo preferente inmediatamente tras la separación de materiales sólidos de la disolución de Fe^{2+} de ácido fosfórico acuosa. En la reacción de oxidación, la temperatura de la mezcla de reacción se puede mantener a la temperatura ajustada previamente para la reacción de los compuestos de hierro, o en su proximidad. Se prefiere un intervalo de temperaturas de aproximadamente 85 a 100°C . Alternativamente, la reacción de oxidación se puede llevar a cabo tras el enfriamiento de la disolución a temperatura ambiente, o por debajo de la misma, lo que no

favorece, no obstante, la precipitación de ortofosfato de hierro (III) formado. Por regla general, tanto la reacción de oxidación, como también la precipitación de ortofosfato de hierro (III) formado se desarrollan más fácil y rápidamente, debido a lo cual se prefiere la puesta en práctica de esta etapa a temperatura moderadamente elevada.

5 La reacción de oxidación se lleva a cabo hasta que ya no es identificable, o bien no esencialmente, hierro (II) en la mezcla de reacción. Para la identificación de hierro (II) en la disolución acuosa, el especialista dispone de ensayos rápidos conocidos (por ejemplos varillas de ensayo o tiras de ensayo), cuya precisión es suficiente para los fines de la presente invención. La separación de ortofosfato de hierro (III) de la disolución acuosa se efectúa preferentemente mediante filtración, sedimentación, centrifugado, o combinaciones de los procedimientos de separación citados anteriormente. El ortofosfato de hierro (III) separado de la mezcla de reacción se seca convenientemente a continuación a temperatura elevada y/o bajo presión reducida. Alternativamente, el ortofosfato de hierro (III) se puede elaborar de modo subsiguiente tras la separación, también de manera ventajosa, en forma húmeda como torta de filtración o dispersión con contenidos en material sólido de un 1 a un 90 % en peso, según eficiencia del paso de deshidratación posible o deseada.

15 El procedimiento para la producción de ortofosfato de hierro (III) según la invención, además de la elevada pureza del producto final alcanzable, tiene también algunas ventajas ecológicas y económicas frente a otros procedimientos conocidos. Las aguas madre remanentes tras la separación de ortofosfato de hierro (III) no contienen esencialmente productos de reacción impurificantes, como por ejemplo sulfatos o cloruros, que permanecen en los procedimientos conocidos según el estado de la técnica, en los que se usa sulfato de hierro o cloruro de hierro como material de partida. Por lo tanto, las aguas madre del procedimiento según la presente invención se pueden ajustar de nuevo a la concentración deseada mediante adición de ácido fosfórico concentrado, y por consiguiente se pueden devolver al proceso por completo. Esto ahorra costes y evita residuos no deseados.

25 Frente al estado de la técnica, el ortofosfato de hierro (III) producido según la invención es no solo obtenible con pureza especialmente elevada de manera más sencilla y con menos esfuerzo, también se diferencia estructuralmente y respecto a su composición, o bien impurezas de ortofosfato de hierro (III), que se obtuvo según procedimientos conocidos del estado de la técnica. A esto contribuyen, entre otros, también los compuestos de hierro (II), hierro (III), y compuestos mixtos de hierro (II, III) empleados como materiales de partida, que son seleccionados entre hidróxidos, óxidos, hidróxidos de óxido, hidratos de óxido, carbonatos y carbonatos de hidróxido. En contrapartida a la presente invención, los procedimientos conocidos para la obtención de ortofosfato de hierro (III) según el estado de la técnica usan, entre otros, sulfato de hierro o materias primas que contienen sulfato y/o materias primas que contienen nitrato, y controlan el desarrollo del valor de pH de la reacción con hidróxido sódico. Por lo tanto, los fosfatos de hierro formados contienen residuos elevados de azufre, predominantemente en la forma de sulfato, nitrato y sodio.

35 Un contenido en azufre demasiado elevado, en la mayor parte de los casos presente como sulfato, y un contenido en nitrato demasiado elevado, reducen la calidad de un material catódico de LiFePO_4 producido a partir de ortofosfato de hierro (III) para acumuladores de iones Li, ya que estos aniones entran en reacciones redox no deseadas. Por lo tanto, en una forma de realización de la presente invención, el ortofosfato de hierro (III) presenta un contenido en azufre de < 300 ppm, preferentemente < 200 ppm, de modo especialmente preferente < 100 ppm. En otra forma de realización de la presente invención, el ortofosfato de hierro (III) presenta un contenido en nitrato de < 300 ppm, preferentemente < 200 ppm, de modo especialmente preferente < 100 ppm.

45 Iones sodio y potasio reducen igualmente la calidad de un material catódico de LiFePO_4 producido a partir de ortofosfato de hierro (III), ya que pueden ocupar espacios de litio. Por lo tanto, en otra forma de realización de la invención, el ortofosfato de hierro (III) presenta un contenido en sodio y potasio respectivamente de < 300 ppm, preferentemente < 200 ppm, de modo especialmente preferente < 100 ppm.

También impurezas de metales y metales de transición demasiado elevadas reducen la calidad de un material catódico de LiFePO_4 producido a partir de ortofosfato de hierro (III). Por lo tanto, en otra forma de realización de la invención, el ortofosfato de hierro (III) presenta un contenido en metales de transición, exceptuando hierro, respectivamente de < 300 ppm, preferentemente < 200 ppm, de modo especialmente preferente < 100 ppm.

Las propiedades del producto formado según la invención, esto es, del ortofosfato de hierro (III) formado según la invención, se influyen sensiblemente por su procedimiento de obtención y los materiales de partida empleados para su producción, y se diferencian de ortofosfato de hierro (III) según el estado de la técnica.

55 Los ortofosfatos de hierro (III) que se obtienen según procedimientos conocidos generalmente a partir de sulfato de hierro o cloruro de hierro presentan también diferencias en la estructura cristalina. Las investigaciones estructurales por rayos X han mostrado que los ortofosfatos de hierro (III) producidos 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 proporciones reducidas de strengita y metastrengita II (fosfosiderita). Por el contrario, en investigaciones estructurales por rayos X en ortofosfatos de hierro (III) producidos según la invención se verifica

que éstos se presentan predominantemente en la estructura de metastrengita II (fosfosiderita) con proporciones de strengita y metastrengita I muy reducidas o no identificables.

Por lo tanto, en una forma de realización de ortofosfato de hierro (III) producido según la invención, > 80 % en peso, preferentemente > 90 % en peso, de modo especialmente preferente > 95 % en peso de ortofosfato de hierro (III) se presenta en la estructura cristalina de metastrengita II (fosfosiderita).

La presencia de las tres formas alótropas de ortofosfato de hierro (III) descritas anteriormente (metastrengita I, metastrengita II y strengita) se describe en la literatura, así como la dificultad de producir un sistema de fases puras (C. Delacourt et al., Chem. Mater. 2003, 15, 5051-5058). Frente a las reservas expresadas en la literatura, los inventores han descubierto ahora que, con el procedimiento aquí descrito, el ortofosfato de hierro (III) se puede sintetizar en la estructura de metastrengita II en forma notablemente pura también en un intervalo de valor de pH determinado únicamente por el ácido fosfórico.

El ortofosfato de hierro (III) producido según la invención presenta preferentemente una morfología en forma de plaquitas con estructura de metastrengita II. Esta estructura permite una empaquetadura de cristales y partículas sensiblemente más densa frente a partículas esféricas, con menor volumen de exclusión. Por lo tanto, con el ortofosfato de hierro (III) producido según la invención son realizables densidades aparentes y densidades de masa apisonada elevadas, lo que es especialmente ventajoso para el uso en materiales catódicos de LiFePO_4 . Una baja densidad de plaquitas de cristal garantiza, por ejemplo, una alta velocidad de reacción en la obtención de LiFePO_4 , así como un rendimiento más elevado del material catódico acabado, ya que los tramos de difusión y los tiempos de difusión de iones litio se pueden reducir claramente frente al material convencional. Además, los agregados/aglomerados de estructura estratificada de este material se pueden transformar fácilmente en dispersiones de partículas primarias mediante métodos de uso común, bajo acción de fuerzas de cizallamiento (Turax, molino de bolas agitador, ultrasonido, etc.).

El ortofosfato de hierro (III) producido según la invención se presenta preferentemente en forma de cristales laminados. Estos cristales tienen preferentemente un grosor reducido de menos de 1000 nm, preferentemente < 500 nm, de modo especialmente preferente < 300 nm, de modo muy especialmente preferente < 100 nm. Las dimensiones de los cristales en forma de plaquitas en las dos dimensiones perpendiculares al grosor se sitúan preferentemente en el intervalo de 200 a 2000 nm, de modo especialmente preferente 300 a 900 nm, de modo muy especialmente preferente 400 a 800 nm.

Por lo demás, el ortofosfato de hierro (III) producido según la invención presenta preferentemente una densidad aparente > 400 g/l, preferentemente > 700 g/l, de modo especialmente preferente > 1000 g/l. Además, el ortofosfato de hierro (III) producido según la invención presenta una densidad de masa apisonada > 600 g/l, preferentemente > 750 g/l, de modo especialmente preferente > 1100 g/l.

Por consiguiente, el ortofosfato de hierro (III) producido según la invención muestra un tamaño de partícula primaria muy fino, y sin embargo, simultáneamente, una densidad aparente alcanzable muy elevada, o bien una densidad de masa apisonada elevada. Esto era sorprendente en comparación con el estado de la técnica. Los ortofosfatos de hierro (III) que se producen según procedimientos conocidos generalmente a partir de sulfato de hierro o cloruro de hierro, presentan habitualmente un tamaño de partícula primaria de > 1 μm , por lo que se pueden realizar también densidades aparentes de > 1000 g/l. Si se produce ortofosfatos de hierro (III) correspondientes según estos procedimientos conocidos a partir de sulfato de hierro o cloruro de hierro, con tamaños de partícula primaria más reducidos en el intervalo de submicrómetros, se pueden alcanzar solo bajas densidades aparentes hasta 400 g/l. Los motivos radican presumiblemente en la morfología de partícula, influida por la estructura cristalina, y la distribución de tamaños de partícula. La morfología de fosfatos de hierro (III), que se producen según procedimientos conocidos generalmente a partir de sulfato de hierro o cloruro de hierro, está constituida predominantemente por partículas esféricas, mientras que el ortofosfato de hierro (III) producido según la invención posee la morfología ya descrita anteriormente, con una proporción elevada de cristales cuadrados en forma de plaquitas.

El ortofosfato de hierro (III) producido según la invención es apropiado para la obtención de material catódico de LiFePO_4 para acumuladores de iones Li. La producción de tal material catódico bajo empleo de ortofosfato de hierro (III) es conocida en sí por el especialista, pero en este caso el ortofosfato de hierro (III) producido según la invención ofrece las ventajas especiales descritas anteriormente.

En otro aspecto, el ortofosfato de hierro (III) producido según la invención es apropiado como complemento alimenticio y para el enriquecimiento en minerales de productos alimenticios, ya que es apto para uso alimentario, y posee una biodisponibilidad muy elevada para el organismo. En este caso, el ortofosfato de hierro (III) producido según la invención se aplica en forma de dispersiones acuosas.

En otro aspecto, el ortofosfato de hierro (III) producido según la invención es apropiado como molusquicida, por ejemplo en el combate de caracoles. El ortofosfato de hierro (III) es conocido en sí por su acción molusquicida. Conduce a una desmucilación de los animales. Debido a su alta biodisponibilidad a causa de su estructura, el ortofosfato de hierro (III) según la invención es especialmente eficaz frente a fosfato de hierro (III) producido

convencionalmente, de modo que para conseguir la misma acción se requiere menos sustancia. En este caso, el ortofosfato de hierro (III) según la invención se aplica de modo especialmente ventajoso en forma de dispersiones acuosas.

Otras ventajas, características y formas de realización de la presente invención se desprenden de los siguientes ejemplos, que explican la presente invención, pero no deben limitar la misma.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se dispone un ácido fosfórico diluido (10 % en peso; densidad = 1,46 g/ml a 20°C) a temperatura ambiente (RT; 20°C) y se mezcla con 20 g de óxido de hierro (magnetita; Fe_3O_4). La carga se homogeneiza a 10000 rpm durante 10 min con una vara de dispersión. A continuación se mezcla la suspensión obtenida bajo agitación con 7 g de polvo de hierro.

Se establece una reacción exotérmica. La temperatura aumenta de aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C en el intervalo de 20 min. La suspensión cambia su color de negro a pardo verdoso en este intervalo de tiempo, y la sustancia de partida se disuelve. Por medio de pequeñas burbujas en la suspensión se puede identificar que se produce desprendimiento de gas (H_2). Con un cuentaburbujas se cuantificó la cantidad de gas formada. Una vez ha concluido el proceso de disolución se filtra la disolución para separar materiales sólidos de la disolución. A continuación se calienta la disolución a 80°C y se mezcla con aproximadamente 55 ml de H_2O_2 (35 % en peso), para oxidar los iones Fe^{2+} que se encuentran en la disolución a iones Fe^{3+} . Como producto de descomposición de H_2O_2 se forma oxígeno. Con ayuda de un ensayo rápido de iones Fe^{2+} (varillas de ensayo de la firma Merck) se verifica si la reacción de oxidación es completa. En caso dado se dosifica adicionalmente H_2O_2 . A continuación se mantiene la disolución, ahora teñida de rosa, a aproximadamente 85°C, y se precipita ortofosfato de hierro (III). La precipitación dura aproximadamente 30 min. El producto final es rosa claro y se succiona a través de una frita tras la precipitación, y se lava con 400 ml de agua. Cuanto más fino es el material, tanto más tiempo dura el proceso de succión. El producto se seca a continuación en armario estufa durante 3 h a 80°C. El rendimiento asciende al menos a un 90 %. El producto final es un ortofosfato de hierro (III) fino.

Ejemplo 2

Como el ejemplo 1, pero se dispone ácido fosfórico algo más concentrado (25 % en peso; densidad = 1,208 g/ml a 20°C), y tras la reacción de oxidación se precipita el ortofosfato de hierro (III) a 100°C. El rendimiento asciende a más de un 90 %. El producto final es un ortofosfato de hierro (III) grueso en comparación con el ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se disponen 20 g de Fe_3O_4 en 125 g de H_2O y se tratan previamente con un Ultraturrax a 10000 rpm durante 30 min. A continuación se añaden 125 g de ácido fosfórico al 75 %, otros 125 g de H_2O y 7 g de Fe a RT. La densidad del ácido fosfórico diluido en la carga asciende a 1,146 g/ml a 20°C. Se produce un ligero desprendimiento de gas, que se mantiene durante el tiempo de reacción total. En el intervalo de 7 min la temperatura asciende a 42°C, y el color de la suspensión cambia a marrón. Después de 9 min ya no se verifica un aumento de temperatura, y por lo tanto se calienta la mezcla de reacción en un baño de aceite ($T = 120^\circ\text{C}$). Después de 70 min se presenta una disolución verde, que presenta una turbidez muy reducida. Ya no se observa un desprendimiento de gas adicional. La turbidez se elimina mediante filtración, y el filtrado se mezcla con 40 ml de disolución de H_2O_2 (35 % en peso) a 80°C. Se establece un cambio de color pasando por rojo intenso a rosa claro, precipitando el producto como material sólido fino con color rosa claro. El rendimiento asciende a 99,8 % (71,7 g).

Ejemplo 4

Se mezclan a RT 20 g de Fe_3O_4 , 7 g de Fe, 250 g de H_2O y 125 g de ácido fosfórico al 75 %. La densidad del ácido fosfórico diluido en la carga asciende a 1,146 g/ml a 20°C. Se produce un ligero desprendimiento de gas, que se mantiene durante el tiempo de reacción total. En el intervalo de 20 min, la temperatura aumenta a 38°C, y el color de la suspensión cambia a marrón. Después de 30 min ya no se verifica un aumento de temperatura, y por lo tanto se calienta la mezcla de reacción en un baño de aceite ($T = 120^\circ\text{C}$). Después de 90 min se presenta una disolución verde, que presenta una turbidez muy reducida. Ya no se observa un desprendimiento de gas adicional. La turbidez se elimina mediante filtración, y el filtrado se mezcla con 40 ml de disolución de H_2O_2 (35 % en peso) a 85°C. Se establece un cambio de color pasando por rojo intenso a rosa claro, precipitando el producto como material sólido fino con color rosa claro. El rendimiento asciende a 83,5 % (60,0 g).

Ejemplo 5

Se mezclan a RT 20 g de Fe_3O_4 , 7 g de Fe, 250 g de H_2O y 204 g de ácido fosfórico al 75 %. La densidad del ácido fosfórico diluido en la carga asciende a 1,232 g/ml a 20°C. Se produce un ligero desprendimiento de gas,

que se mantiene durante el tiempo de reacción total. En el intervalo de 10 min, la temperatura aumenta a 53°C, y el color de la suspensión cambia a marrón. Se enfría inmediatamente a 50°C con ayuda de un baño de hielo. Después de otros 40 min a 50°C se presenta una disolución verde, que presenta una turbidez muy reducida. Ya no se observa un desprendimiento de gas adicional. La turbidez se elimina mediante filtración, y el filtrado se mezcla con 40 ml de disolución de H₂O₂ (35 % en peso) a 85°C. Se establece un cambio de color pasando por rojo intenso a rosa claro, precipitando el producto como material sólido grueso con color rosa claro. El rendimiento asciende a 85,8 % (61,6 g).

Ejemplo 6

Se mezclan a 50°C 10 g de Fe₂O₃, 3,2 g de Fe, 211 g de H₂O y 93 g de ácido fosfórico al 75 %. La densidad del ácido fosfórico diluido en la carga asciende a 1,134 g/ml a 20°C. Se produce un ligero desprendimiento de gas, que se mantiene durante el tiempo de reacción total. Después de 157 min a 50°C se presenta una disolución verde, que presenta una turbidez muy reducida. Ya no se observa un desprendimiento de gas adicional. La turbidez se elimina mediante filtración, y el filtrado se mezcla con 20 ml de disolución de H₂O₂ (35 % en peso) a 85°C. Se establece un cambio de color pasando por rojo intenso a rosa claro, precipitando el producto como material sólido fino con color rosa claro. El rendimiento asciende a 30,2 g.

Ejemplo 7

Se mezclan a RT 10 g de Fe₂O₃, 11 g de Fe, 379 g de H₂O y 168 g de ácido fosfórico al 75 %. La densidad del ácido fosfórico diluido en la carga asciende a 1,134 g/ml a 20°C. Se produce un ligero desprendimiento de gas, que se mantiene durante el tiempo de reacción total. Se calienta a 63°C, y después de 120 min se obtiene una disolución verde, que presenta una turbidez muy reducida. Ya no se observa un desprendimiento de gas adicional. La turbidez se elimina mediante filtración, y el filtrado se mezcla con 30 ml de disolución de H₂O₂ (35 % en peso) a 85°C. Se establece un cambio de color pasando por rojo intenso a rosa claro, precipitando el producto como material sólido fino con color rosa claro. El rendimiento asciende a 58,0 g.

Descripción de figuras

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

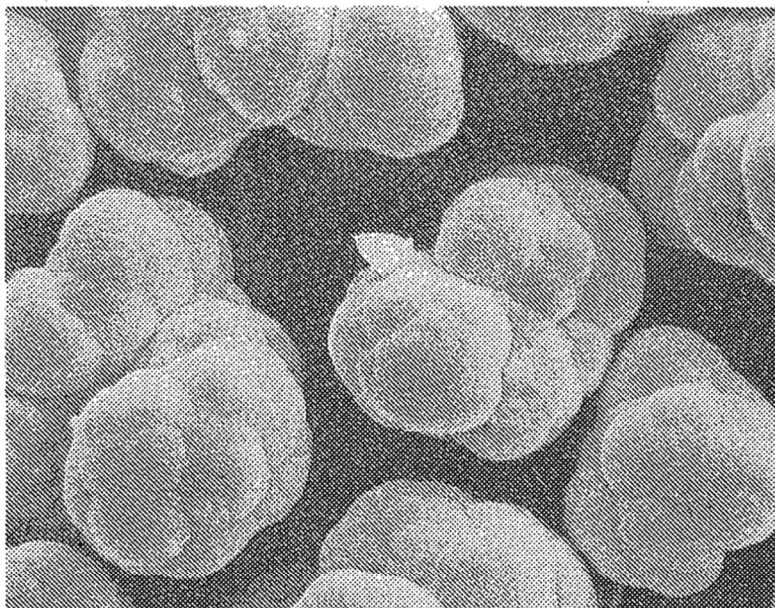
La Figura 1b muestra un espectro XRD en el intervalo angular de 5° a 70° 2 theta del ortofosfato de hierro (III) de la Figura 1a.

La Figura 2a muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de ortofosfato de hierro (III) según la invención, obtenido según el ejemplo 1, que se presenta predominantemente en la estructura cristalina de metastrengita II.

La Figura 2b muestra un espectro XRD en el intervalo angular de 10° a 25° 2 theta del ortofosfato de hierro (III) de la Figura 2a.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de ortofosfato de hierro (III) de la fórmula general $\text{FePO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 2,5$), en el que
 - 5 a) Se produce una disolución acuosa que contiene iones Fe^{2+} al introducirse compuestos de hierro (II), hierro (III), o compuestos mixtos de hierro (II, III), seleccionados entre hidróxidos, óxidos, hidróxidos de óxido, hidratos de óxido, carbonatos y carbonatos de hidróxido, junto con hierro elemental, en un medio acuoso que contiene ácido fosfórico, y al disolverse iones Fe^{2+} y al hacerse reaccionar Fe^{3+} con Fe elemental (en una reacción de comproporciónación) para dar Fe^{2+} ,
 - b) Se separa materiales sólidos de la disolución de Fe^{2+} de ácido fosfórico acuosa,
 - 10 c) Se añade un medio oxidante a la disolución de Fe^{2+} de ácido fosfórico acuosa para oxidar hierro (II) en la disolución, y se precipita ortofosfato de hierro (III) de la fórmula general $\text{FePO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se añade reactivos de precipitación a la disolución de ácido fosfórico acuosa para precipitar materiales sólidos de la disolución y separar los mismos de la disolución de Fe^{2+} de ácido fosfórico acuosa, y/o por que se separa de la disolución metales disueltos en la disolución de ácido fosfórico acuosa por vía electrolítica.
15
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción de compuestos de hierro oxídicos junto con hierro elemental, en medio acuoso que contiene ácido fosfórico (etapa a), se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 15°C a 90°C, preferentemente en el intervalo de 20°C a 75°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 25°C a 65°C, y/o bajo entremezclado intensivo.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción de los compuestos de hierro junto con hierro elemental en medio acuoso que contiene ácido fosfórico (etapa a) se lleva a cabo durante un intervalo de tiempo de 1 min a 120 min, preferentemente de 5 min a 60 min, de modo especialmente preferente de 20 min a 40 min.
- 25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la concentración de ácido fosfórico en el medio acuoso asciende a un 5 % hasta un 85 %, preferentemente a un 10 % hasta un 40 %, de modo especialmente preferente a un 15 % hasta un 30 %, referido al peso de la disolución acuosa.
- 30 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el medio oxidante que se añade para oxidar hierro (II) en la disolución, es una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), preferentemente con una concentración de un 15 a un 50 % en peso, de modo especialmente preferente un 30 a un 40 %.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el medio oxidante, que se añade para oxidar hierro (II) en la disolución, es un medio gaseoso seleccionado entre aire, oxígeno puro u ozono, que se insufla en la disolución acuosa.
- 35 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ortofosfato de hierro (III) se separa de la disolución acuosa tras la precipitación, y se seca preferentemente tras la separación a temperatura elevada y/o presión reducida, o por que el ortofosfato de hierro (III) se pone a disposición tras la precipitación como una dispersión acuosa con un contenido en material sólido de un 1 a un 90 % en peso.



Fotografía SEM (6000 x):
Ortofosfato de hierro S, E 53-82

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

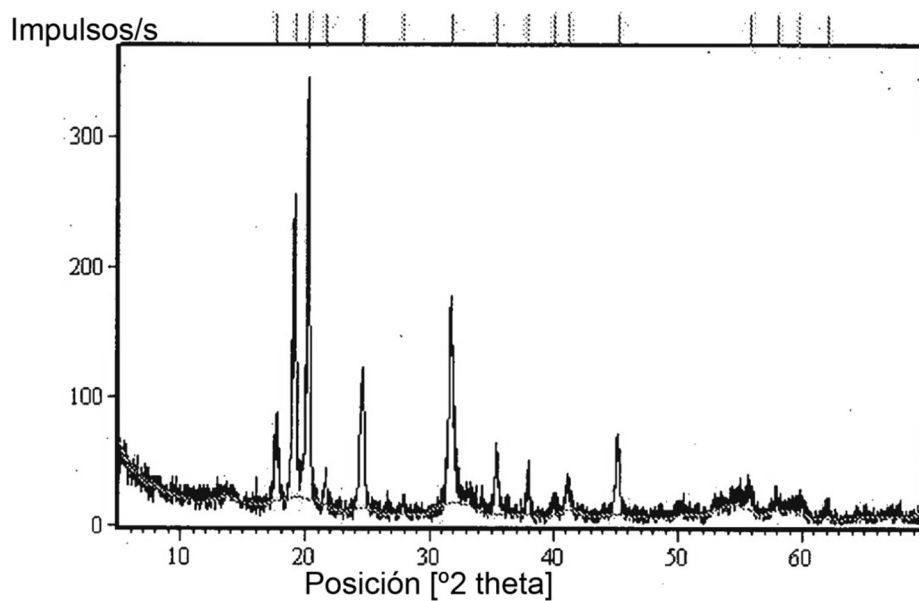


Figura 1b: espectro XRD del ortofosfato de hierro (III) de la Figura 1a.

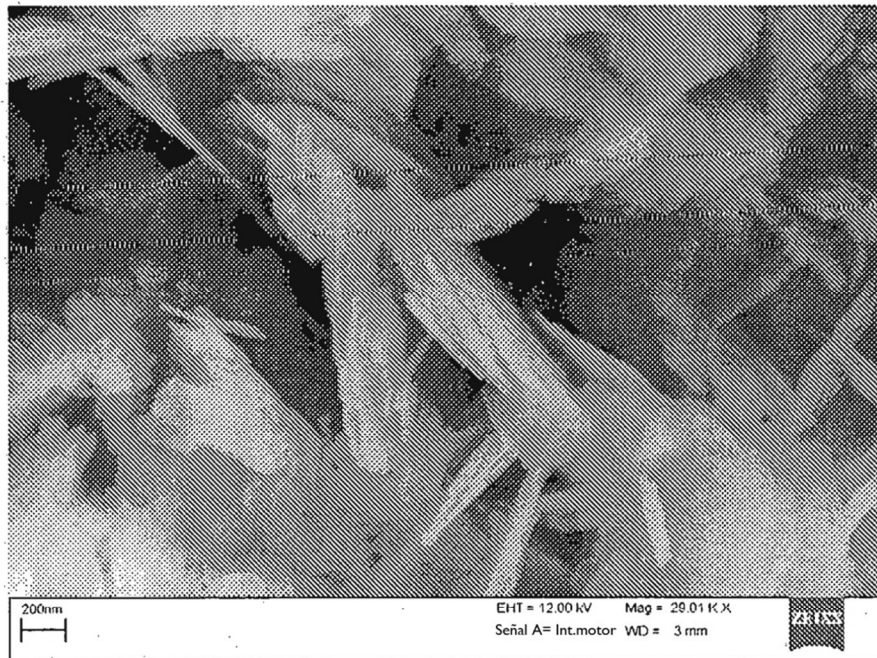


Figura 2a: fotografía de microscopio electrónico de barrido de ortofosfato de hierro (III) según la invención, obtenido a partir de Fe_3O_4 según el ejemplo 1, que se presenta predominantemente en la estructura cristalina de metastrengita II.

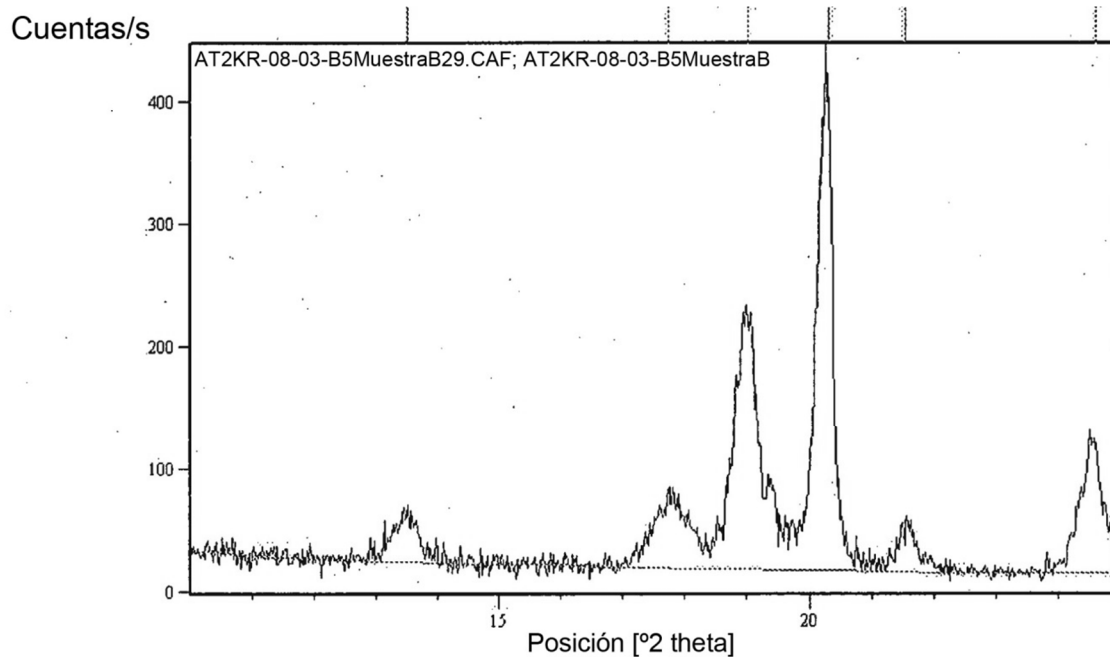


Figura 2b: muestra un espectro XRD del ortofosfato de hierro (III) de la Figura 2a.