



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0818660-0 B1



(22) Data do Depósito: 06/10/2008

(45) Data de Concessão: 26/03/2019

(54) Título: ORTOFOSFATO DE FERRO(III), PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DO MESMO, USO DO MESMO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL DE CATODO DE LIFEPO4 PARA ACUMULADORES DE ÍON LI, O REFERIDO MATERIAL DE CATODO PARA ACUMULADORES DE ÍON LI E O REFERIDO ACUMULADORES DE ÍON LI

(51) Int.Cl.: C01B 25/37; H01M 10/36; H01M 4/58.

(30) Prioridade Unionista: 16/10/2007 DE 10 2007 049 757.3.

(73) Titular(es): CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG.

(72) Inventor(es): RÜDIGER WISSEBORSKI; GUNNAR BÜHLER; JOACHIM MARKMANN; DAVID KÜMMET.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008063348 de 06/10/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/050055 de 23/04/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/04/2010

(57) Resumo: ORTOFOSFATO DE FERRO(III) PARA ACUMULADORES DE ÍON Li A presente invenção refere-se o a ortofosfato de ferro(III) de fórmula genérica $FePO_4 \cdot nH_2O$ ($n \approx 2,5$), preparado por um processo que compostos de ferro(II), ferro(! li) ou ferro misto(II, III) selecionados dentre hidróxidos, óxidos, oxidesidróxidos, hidratos de óxidos, carbonatos e hidróxido carbonatos são reagidos com ácido fosfórico com uma concentração na faixa de 5% a 50%, qualquer ferro(II) presente após a reação sendo convertido em ferro(III) pela adição de um oxidante, e o ortofosfato de ferro(III) sólido sendo separado da mistura de reação.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ORTO-FOSFATO DE FERRO(III), PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DO MESMO, USO DO MESMO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL DE CATODO DE LiFePO_4 PARA ACUMULADORES DE ÍON Li, O REFERIDO MATERIAL DE CATODO PARA ACUMULADORES DE ÍON Li E O REFERIDO ACUMULADORES DE ÍON Li".

[001] A presente invenção refere-se a ortofosfato de ferro(III), a produção da mesma e uso da mesma para a produção de material de catodo de LiFePO_4 para acumuladores de íon Li.

[002] Acumuladores de íon Li recarregáveis são acumuladores de energia amplamente usados, particularmente no domínio de eletrônica móvel, pois o acumulador de íon Li tem excelente densidade de alta energia e pode distribuir uma alta tensão nominal de 3,7 volts, de modo que o acumulador de íon Li é significativamente menor e mais leve que acumuladores convencionais, mas com capacidade comparável. Espinélios, como LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ e LiMn_nO_4 , se estabeleceram como materiais de catodo. Para aumentar a segurança de acumuladores de íon Li, acima de tudo com relação à sobrecarga térmica durante a operação, LiFePO_4 foi desenvolvido como material de catodo. Esse material tem um excelente desempenho aperfeiçoado, maior capacitância específica e elevada estabilidade térmica durante a operação.

[003] São impostas elevadas exigências com relação à pureza do material de catodo de um acumulador, pois qualquer contaminação que possa dar origem a reações redox indesejáveis durante a operação (carga ou descarga) tem um efeito adverso sobre o desempenho do acumulador. O tipo e a concentração da possível contaminação é essencialmente dependente da qualidade das matérias-primas que são usadas para produzir o material de catodo. No processo de produção do material de catodo, podem-se realizar etapas para reduzir sub-

sequentemente as impurezas, mas, em geral, isso é associado a um aumento nos custos de produção. Conseqüentemente, é desejável usar materiais de partida ou matérias-primas que sejam tão puras quanto possível para a produção do material de catodo.

[004] Um material de partida para a produção de LiFePO_4 para acumuladores de íon lítio é o ortofosfato de ferro, cujas pureza e estrutura ou morfologia têm uma influência significativa sobre a qualidade do material de catodo resultante. Processos conhecidos para a produção de ortofosfato de ferro(III) usam FeSO_4 e FeCl_3 como materiais de partida ou matérias-primas, mas também compostos precursores organometálicos, como FeC_2O_2 (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Eisen Teil B, páginas 773 ff.; 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). Os componentes de fósforo ou fosfato nesses materiais de partida são incorporados por um sal fosfato ou ácido fosfórico. Nos processos descritos, adições de HCl , NaOH , NH_3 , NaClO_3 ou surfatantes são sempre necessárias para controlar as propriedades químicas e físicas dos produtos obtidos. Isso significa que os materiais produzidos dessa maneira sempre contêm impurezas de ânions como cloreto ou sulfato, cátions como sódio ou amônio ou componentes orgânicos. Em grande escala, essas impurezas só podem ser removidas, se o forem, por processos de purificação extremamente caros e custosos.

[005] Outros contaminantes catiônicos, por exemplo, metais de transição que estivessem originalmente contidos nas matérias-primas usadas, como FeSO_4 ou FeCl_3 , em geral não podem ser separados ou lavados facilmente, porque, como regra, formam sais fosfato que não são prontamente solúveis e normalmente cristalizam com o fosfato de ferro desejado.

[006] O WO 02/30815 descreve um processo para a produção de

LiFePO_4 a partir de fosfato de ferro e lítio, em que, para produzir o fosfato de ferro, um óxido de ferro é dissolvido em ácido fosfórico a 85% com aquecimento. A solução é, então, diluída até o limite de solubilidade de FePO_4 ser atingido e o material cristalizar. Por diluição fracionada, pretende-se que fosfatos metálicos indesejáveis que tenham uma solubilidade de produto menor que o FePO_4 sejam separados. Esse processo tem a desvantagem de requerem um aporte de energia muito alto e necessita de muita água para que o produto precipite. Com esse processo, forma-se um complexo de ferro solúvel que é estável durante semanas e cristaliza apenas lentamente. Isso reduz consideravelmente o rendimento econômico do produto. Com a ebulição da solução durante vários dias, é possível aumentar o rendimento, mas é necessária uma quantidade muito grande de energia. Além disso, com esse processo, ocorre uma grande quantidade de ácido fosfórico diluído que pode ser reutilizado no processo depois de ter sido concentrado. Consequentemente, o processo não é vantajoso de um ponto de vista econômico ou ecológico.

[007] Os processos da técnica anterior para a produção de fosfatos de ferro têm outras desvantagens se o produto de fosfato de ferro obtido se destinar a uso na produção de LiFePO_4 para acumuladores de íon Li. Importantes fatores com relação à adequação do material são a morfologia e distribuição de tamanhos de partículas dos fosfatos de ferro. Os processos da técnica anterior de precipitação de fosfato de ferro normalmente dão origem a cristais esféricos de tamanhos variáveis. Entretanto, eles têm uma pequena área de superfície em comparação com outras morfologias cristalinas. Para uso como material de catodo em acumuladores de íon Li, é vantajoso um fosfato de ferro com uma grande superfície cristalina para garantir que os íons lítio penetrem a alta velocidade e em grandes números. Além disso, é vantajoso obter cristais que sejam de tamanho pequeno para reduzir as vias

de difusão e os tempos de difusão dos íons lítio. Da mesma forma, é desejável uma alta densidade aparente e compressibilidade do material, de modo que uma alta densidade de armazenamento de energia seja conferida ao material de catodo produzido.

[008] A finalidade da presente invenção foi, portanto, a de criar um fosfato de ferro e um processo para sua produção em que as desvantagens conhecidas da técnica anterior fossem superadas e que tivesse as propriedades desejáveis acima mencionadas.

[009] O problema da presente invenção é resolvido por meio de um processo em que compostos de ferro(II), ferro(III) ou ferro misto(II, III), selecionados de hidróxidos, óxidos, oxidesidróxidos, hidratos de óxidos, carbonatos e hidróxido carbonatos, são reagidos com ácido fosfórico com uma concentração na faixa de 5% a 50%, qualquer ferro(II) presente após a reação sendo convertido em ferro(III) pela adição de um oxidante, e o ortofosfato de ferro(III) sólido é separado da mistura de reação.

[0010] Para manter o rendimento de impurezas baixo, usa-se uma solução aquosa de ácido fosfórico da maior pureza possível.

[0011] Em uma modalidade da invenção, o ortofosfato de ferro(III) está na forma de cristais em forma de plaquetas. Esses cristais têm, de preferência, uma pequena espessura na faixa de algumas centenas de nanômetros, de preferência < 300 nm, de maneira particularmente preferida < 200 nm, muito preferivelmente < 100 nm. As dimensões dos cristais em forma de plaquetas nas duas dimensões que são perpendiculares à espessura se encontram na faixa submicrométrica, de preferência na faixa de 200 a 1.000 nm, de maneira particularmente preferida 300 a 900 nm, muito preferivelmente 400 a 800 nm.

[0012] No processo de acordo com a invenção, os compostos de ferro usados são misturados e reagidos com o ácido fosfórico diretamente como matérias-primas em pó. Alternativamente, os compostos

de ferro também podem ser recém produzidos antes de tudo por precipitação preliminar e, então, adicionalmente processados como tortas de filtro, isto é, ser misturado com ácido fosfórico.

[0013] Dependendo do teor de umidade e do tipo de matéria-prima, os ácidos fosfóricos podem ser aqui usados em diferentes concentrações. De acordo com a invenção, usa-se um ácido fosfórico a uma concentração na faixa de 5% a 50%. Concentrações menores não proporcionam as velocidades de reação desejadas dos compostos de ferro em ortofosfato de ferro. Se a concentração de ácido fosfórico for alta demais, o ortofosfato de ferro desejado permanece em solução e não cristaliza em um tempo, quantidade e/ou morfologia aceitáveis.

[0014] Em uma modalidade preferida da invenção, a reação do composto de ferro com ácido fosfórico é realizada com uma concentração de ácido fosfórico na faixa de cerca de 8% a cerca de 23%. Isso corresponde, com um ácido fosfórico puro, a uma densidade na faixa de 1,042 g/L a 1,133 g/L.

[0015] Com a mistura da matéria-prima de ferro com o ácido fosfórico, obtém-se inicialmente uma suspensão que é colorida ou turvada pela proporção de matéria sólida da matéria-prima. Em uma modalidade da invenção, a suspensão é, então, aquecida a uma temperatura de reação elevada. Em uma modalidade da invenção, a reação dos compostos de ferro com ácido fosfórico é realizada a uma temperatura na faixa de 50 a 180°C, de preferência na faixa de 60°C a 150°C, de maneira particularmente preferida na faixa de 70°C a 120°C.

[0016] A reação dos compostos de ferro com ácido fosfórico ocorre em um tempo relativamente curto. Em uma modalidade da invenção, a reação dos compostos de ferro com ácido fosfórico é realizada durante um período de 0,5 min a 120 min, de preferência de 1 min a 60 min, de maneira particularmente preferida de 2 min a 30 min. O término da reação pode ser estabelecido pela ocorrência de uma mu-

dança de cor para amarelo pálido a uma tonalidade rosa.

[0017] Em uma modalidade da invenção, a reação do composto de ferro com ácido fosfórico é realizada com misturação completa dos materiais de partida da reação, de preferência com agitação. Para isso, pode-se usar qualquer misturador ou agitador conhecido no campo que seja adequado para essa aplicação. Vantajosamente, também é possível usar misturadores de jato, homogeneizadores, células de reação de fluxo e outros para uma misturação completa e/ou movimentação dos materiais de partida da reação.

[0018] O ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção é produzido usando-se compostos de ferro(II), ferro(III) ou ferro misto(II,III) como materiais de partida. Dependendo de qual desses compostos foi usado em qual quantidade, a mistura de reação contém mais ou menos ferro(II) após a reação com ácido fosfórico. De acordo com a invenção, ele é convertido em ferro(III) pela adição de um oxidante. A oxidação de ferro(II) em ferro(III) pode ser realizada com qualquer oxidante adequado. Em uma modalidade da invenção, a oxidação de qualquer ferro(II) que possa estar presente é realizada pela adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Em uma modalidade alternativa da invenção, a oxidação é realizada por suprimento de ar ou oxigênio em forma substancialmente pura. Em uma outra modalidade alternativa da invenção, a oxidação é realizada por suprimento de ozônio. A oxidação pela adição de um oxidante adequado é realizada, de preferência, diretamente após o término da reação dos compostos de ferro com ácido fosfórico. Na reação de oxidação, a temperatura da mistura de reação pode ser mantida na, ou próxima à, temperatura que foi anteriormente estabelecida para a reação dos compostos de ferro com ácido fosfórico. Alternativamente, a reação de oxidação pode ser realizada depois de a mistura de reação ter resfriado à temperatura ambiente ou abaixo. Entretanto, o curso da reação de oxidação normalmente é

mais fácil e mais rápido a uma temperatura aumentada e, por essa razão, a reação de oxidação é realizada, de preferência a uma temperatura aumentada.

[0019] A reação de oxidação é realizada até que não haja nenhum ferro(II), ou virtualmente nenhum ferro(II), deixado que possa ser detectado na mistura de reação. O ortofosfato de ferro(III) é, então, separado da mistura de reação. Em uma modalidade da invenção, o ortofosfato de ferro(III) é separado da mistura de reação por filtração. Em modalidades alternativas da invenção, o ortofosfato de ferro(III) é separado da mistura de reação por sedimentação, centrifugação ou por uma combinação dos processos de separação acima mencionados. De forma conveniente, o ortofosfato de ferro(III) que é separado da mistura de reação é, então, seco a uma temperatura aumentada e/ou pressão reduzida. Alternativamente, após a separação, o ortofosfato de ferro(III) também pode ser vantajosamente trabalhado em forma úmida.

[0020] O processo para a produção do ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção também tem vantagens ecológicas e econômicas com relação a outros processos conhecidos para a produção de fosfatos de ferro(III). O líquido mãe que permanece após a separação do ortofosfato de ferro(III) não contém essencialmente nenhum dos produtos de conversão contaminantes como, por exemplo, sulfatos ou cloretos, que sobram em processos conhecidos da técnica anterior, em que sulfato de ferro ou cloreto de ferro são usados como materiais de partida. O líquido mãe do processo de acordo com a presente invenção pode, portanto, ser reajustado à concentração desejada pela adição de ácido fosfórico concentrado e, portanto, pode ser totalmente reciclado no processo. Isso economiza dinheiro e evita desperdícios indesejáveis.

[0021] O ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção tam-

bém difere estruturalmente e com relação a sua composição ou impurezas do ortofosfato de ferro(III) que era produzido de acordo com processos conhecidos da técnica anterior. Entre outras coisas, os materiais de partida usados contribuem para isso: compostos ferro(II), ferro(III) e ferro misto(II, III) que são selecionados de hidróxidos, óxidos, oxidesidróxidos, hidratos de óxidos, carbonatos e hidróxido carbonatos, entre outros. Contrariamente à presente invenção, os processos conhecidos da técnica anterior para a produção de ortofosfato de ferro(III) empregam sulfato de ferro ou matérias-primas contendo sulfato, entre outras, e a direção do valor de pH da reação é controlada por solução de soda cáustica. Os produtos de fosfato de ferro obtidos contêm, portanto, grandes resíduos de sulfato e sódio que, por sua vez, têm um efeito adverso sobre o desempenho dos materiais de catodo de LiFePO_4 para acumuladores de íon Li produzidos a partir de fosfatos de ferro.

[0022] Em uma modalidade da presente invenção, o ortofosfato de ferro(III) tem, portanto, um teor de enxofre < 300 ppm. Em outra modalidade da presente invenção, o teor de nitrato do ortofosfato de ferro(III) é < 100 ppm. Um teor excessivo de enxofre, principalmente presente na forma de sulfato, e um teor excessivo de nitrato afetam de maneira adversa a qualidade do material de catodo de LiFePO_4 para acumuladores de íon Li produzidos a partir do ortofosfato de ferro(III), pois esses ânions produzem reações redox indesejáveis. Em outra modalidade da invenção, o ortofosfato de ferro(III) tem teores de sódio e potássio respectivos de < 300 ppm. Os cátions sódio e potássio também têm um efeito adverso sobre a qualidade de um material de catodo de LiFePO_4 produzido a partir de ortofosfato de ferro(III), pois eles ocupam posições do lítio.

[0023] As propriedades do produto de acordo com a invenção, a saber, o ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção, são, por-

tanto, significativamente influenciadas pelo processo de sua produção e pelos materiais de partida usados para sua produção e diferem do ortofosfato de ferro(III) da técnica anterior.

[0024] Ortofosfatos de ferro(III) produzidos a partir de sulfato de ferro ou cloreto de ferro de acordo com processos genericamente conhecidos também têm diferenças com relação à estrutura cristalina. Exames estruturais por raios X demonstraram que o ortofosfato de ferro(III) produzido a partir de sulfato de ferro ou cloreto de ferro de acordo com a técnica anterior está presente predominantemente na estrutura metaestregita I, com pequenas proporções de estregita e metaestregita II (fosfossiderita). Por outro lado, exames estruturais por raios X de ortofosfatos de ferro(III) produzidos de acordo com a invenção estabeleceram que estes estão presentes predominantemente na estrutura metaestregita II (fosfossiderita) com proporções muito pequenas ou não detectáveis de estregita e metaestregita I.

[0025] Em uma modalidade do ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção, > 80% em peso, de preferência > 90% em peso, de maneira particularmente preferida > 95% em peso, do ortofosfato de ferro(III) estão presentes na estrutura cristalina metaestregita II (fosfossiderita).

[0026] A ocorrência das três formas alotrópicas acima mencionadas de ortofosfato de ferro(III) (metaestregita I, metaestregita II e estregita) também é descrita na literatura, pois é difícil produzir um sistema de fase pura (C. Delacourt *et al.*, Chem. Mater. 2003, 15, 5051-5058). Em face das reservas expressas na literatura, os inventores descobriram agora que, com o emprego do processo aqui descrito, o fosfato de ferro(III) pode ser representado em uma forma significativamente mais pura na estrutura metaestregita II e também em uma faixa de valores de pH que seja determinada unicamente pelo ácido fosfórico.

[0027] O ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção tem uma morfologia em forma de plaquetas com estrutura metaestregita II. Essa estrutura permite um acondicionamento mais próximo dos cristaltos e partículas, com menos volume de exclusão do que partículas esféricas. Consequentemente, com o ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção, podem-se obter altas densidades aparentes, o que é particularmente vantajoso para uso em materiais de catodo de LiFePO_4 . Uma menor espessura das plaquetas de cristal assegura, por exemplo, uma rápida taxa de reação durante a produção de LiFePO_4 , assim como um desempenho mais elevado do material de catodo acabado, pois as vias de difusão e os tempos de difusão dos íons Li podem ser consideravelmente reduzidos em comparação com um material convencional.

[0028] Em uma modalidade, o ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção tem, pelo menos em uma dimensão, um tamanho de partícula primária médio $< 1 \mu\text{m}$, de preferência $< 500 \text{ nm}$, de maneira particularmente preferida $< 100 \text{ nm}$. Além disso, em uma modalidade preferida, o ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção tem uma densidade aparente $> 600 \text{ g/L}$, de preferência $> 800 \text{ g/L}$, de maneira particularmente preferida $> 1.000 \text{ g/L}$.

[0029] O ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção revela, portanto, um tamanho de partícula primária muito fino, mas, todavia, ao mesmo tempo, uma densidade aparente muito elevada. Em comparação com a técnica anterior, isso foi surpreendente. Ortofosfatos de ferro(III) produzidos a partir de sulfato de ferro ou cloreto de ferro de acordo com processos genericamente conhecidos normalmente têm um tamanho de partícula primária $> 1 \mu\text{m}$, pelo que altas densidades aparentes $> 1.000 \text{ g/L}$ também podem ser conseguidas. Se esses processos conhecidos à base de sulfato de ferro ou cloreto de ferro forem usados para produzir ortofosfatos de ferro(III) correspondentes com

menores tamanhos de partícula primária dentro da faixa submicrométrica, então, apenas baixas densidades aparentes de até 400 g/L podem ser obtidas. As razões para isso presumivelmente residem na morfologia da partícula e na distribuição de tamanhos de partículas, que são influenciadas pela estrutura cristalina. A morfologia de fosfatos de ferro(III) que são produzidos a partir de sulfato de ferro ou cloreto de ferro de acordo com processos genericamente conhecidos consiste predominantemente em partículas esféricas, ao passo que o ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção tem a morfologia acima descrita com uma alta proporção de cristais angulares em forma de placas (veja as figuras 1a e 2a).

[0030] A presente invenção compreende o próprio produto ortofosfato de ferro(III), conforme aqui descrito e nas reivindicações anexas, e também o processo aqui descrito para sua produção, seu uso para a produção de material de catodo de LiFePO_4 para acumuladores de íon Li. Além disso, a presente invenção compreende material de catodo de LiFePO_4 para acumuladores de íon Li produzido com o uso de ortofosfato de ferro(III), conforme aqui descrito e reivindicado, e acumuladores de íon Li que compreendam um material de catodo de LiFePO_4 do tipo acima mencionado.

[0031] Vantagens, características e modalidades adicionais da presente invenção ficarão claras com os exemplos a seguir, que descrevem a presente invenção, mas que não devem ser tomados como limitações da mesma.

Exemplo 1

[0032] 2,4 L de solução de ácido fosfórico com uma densidade de 1,121 g/L foram aquecidos a 92°C e, então, misturados com 130 g de Fe_3O_4 (FarbuHuzhou Huaman Chem. Ind. Co. Ltd.). A mistura de reação foi agitada, e, após 11 min, ocorreu uma mudança de cor para cinza, que foi considerada como uma indicação do término da reação. À

temperatura anteriormente estabelecida, 35 mL de H₂O₂ a 35% foram, então, adicionados gota a gota durante um período de 6 minutos, para oxidar o ferro(II) presente na mistura de reação em ferro(III). O teor de ferro(II) na mistura de reação foi monitorizado usando-se tiras de teste adequadas da Merck. Assim que não se pudesse mais detectar ferro(II), a preparação de cor rosa acinzentada era agitada durante mais 15 min. A cor mudou para rosa. O produto foi filtrado e seco a 150°C à pressão atmosférica.

Rendimento úmido: 370 g

Rendimento seco: 305 g

Rendimento em % 96,7

Densidade aparente: 920 g/L

Exemplo 2

[0033] 1 L de solução de ácido fosfórico com uma densidade de 1,133 g/L foi aquecido a 95°C e, então, misturado com 92 g de hidróxido de ferro recém precipitado (teor de sólidos de cerca de 63%). Após 5 min, ocorreu uma mudança de cor para cinza. À temperatura anteriormente estabelecida, 22 mL de H₂O₂ a 35% foram adicionados gota a gota durante um período de 4 minutos. A mistura de reação foi, então, mantida a 100°C durante mais 19 min até que a cor mudasse para rosa. O produto foi filtrado e seco a 150°C à pressão ambiente.

Rendimento úmido: 214 g

Rendimento seco: 124 g

Rendimento em %: cerca de 93

Densidade aparente: 890 g/L

Exemplo 3:

[0034] 2,7 L de solução de ácido fosfórico com uma densidade de 1,09 g/L foram aquecidos a 90°C e, então, misturados com 200 g de uma torta de filtro de hidróxido carbonato de ferro recém precipitado (teor de sólidos de cerca de 48%). Durante a adição por partes, a tem-

peratura aumentou para 96°C. Após 5 min, ocorreu uma mudança de cor para vermelho acinzentado. 20 g de H₂O₂ a 35% foram, então, adicionados durante um período de 4 min. O teor de ferro(II) foi novamente monitorizado usando-se tiras de teste apropriadas da Merck. O depósito foi, então, agitado durante mais 15 min, filtrado e seco a 150°C em atmosfera ambiente.

Rendimento úmido: 193 g

Rendimento seco: 128 g

Rendimento em %: cerca de 96

Densidade aparente: 810 g/L

Descrição dos Desenhos

[0035] A figura 1a mostra uma micrografia eletrônica de varredura de um ortofosfato de ferro(III) com estrutura cristalina metaestregita I produzido de acordo com um processo conhecido da técnica anterior a partir de Fe(II)SO₄ com ácido fosfórico.

[0036] A figura 1b mostra um espectro XRD do ortofosfato de ferro(III) da Figura 1a.

[0037] A figura 2a mostra uma micrografia eletrônica de varredura do ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção, produzido a partir de FeO de acordo com o exemplo 1, que está presente predominantemente na estrutura cristalina metaestregita II.

[0038] A figura 2b mostra um espectro XRD do ortofosfato de ferro(III) da Figura 2a.

REIVINDICAÇÕES

1. Ortofosfato de ferro(III) de fórmula genérica $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 2,5$), caracterizado pelo fato de que está presente na forma de cristais em forma de plaquetas apresentando uma espessura de < 300 nm e pelo menos uma dimensão apresenta um tamanho de partícula primária médio de < 1 μm e em que $> 80\%$ em peso de ortofosfato de ferro (III) está presente na estrutura cristalina metaestengita II (fosfossiderita), produzido por um processo que compostos de ferro(II), ferro(III) ou ferro misto (II, III) selecionados de hidróxidos, óxidos, oxididróxidos, hidratos de óxidos, carbonatos e hidróxido carbonatos são reagidos com ácido fosfórico apresentando uma concentração na faixa de 5% a 50% em uma temperatura na faixa de 50°C a 180°C e por um período de 0,5 a 120 minutos, qualquer ferro(II) presente após a reação sendo convertido em ferro(III) pela adição de um oxidante, e o ortofosfato de ferro(III) sólido sendo separado da mistura de reação.

2. Ortofosfato de ferro(III) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação dos compostos de ferro com ácido fosfórico é realizada a uma temperatura dentro da faixa de 60°C a 150°C , de preferência dentro da faixa de 70°C a 120°C .

3. Ortofosfato de ferro(III) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a reação dos compostos de ferro com ácido fosfórico é realizada com misturação vigorosa.

4. Ortofosfato de ferro(III) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a reação dos compostos de ferro com ácido fosfórico é realizada durante um período de 1 min a 60 min, de maneira particularmente preferida de 2 min a 30 min.

5. Ortofosfato de ferro(III) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a reação

dos compostos de ferro com ácido fosfórico é realizada com uma concentração dentro da faixa de 8% a 23%.

6. Ortofosfato de ferro(III) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a oxidação de qualquer ferro(II) que esteja presente é realizada pela adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou por suprimento de ar, oxigênio puro ou ozônio.

7. Ortofosfato de ferro(III) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que, após separação da mistura de reação, o ortofosfato de ferro(III) é seco em temperatura aumentada e/ou a pressão reduzida.

8. Ortofosfato de ferro(III) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que > 90% em peso, de maneira particularmente preferida > 95% em peso do ortofosfato de ferro(III) estão presentes na estrutura cristalina metaestregita II (fosfossiderita).

9. Ortofosfato de ferro(III) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que, pelo menos em uma dimensão, tem um tamanho de partícula primária médio < 500nm, de maneira particularmente preferida < 100nm.

10. Ortofosfato de ferro(III) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que tem uma densidade aparente > 600 g/L, de preferência > 800 g/L, de maneira particularmente preferida > 1.000 g/L.

11. Ortofosfato de ferro(III) de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que tem um teor de sódio e um teor de potássio < 300 ppm cada e/ou um teor de enxofre < 300 ppm e/ou um teor de nitrato < 100 ppm.

12. Uso de ortofosfato de ferro(III) como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de

que é para a produção de material de catodo de LiFePO_4 para acumuladores de íon Li.

13. Material de catodo de LiFePO_4 para acumuladores de íon Li, caracterizado pelo fato de que é produzido com o uso de ortofosfato de ferro(III) como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes.

14. Processo para a produção de ortofosfato de ferro(III) de fórmula genérica $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 2,5$) conforme definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o compostos de ferro(II), ferro(III) ou ferro misto (II, III) selecionados de hidróxidos, óxidos, oxide-sidróxidos, hidratos de óxidos, carbonatos e hidróxido carbonatos são reagidos com ácido fosfórico apresentando uma concentração na faixa de 5% a 50% em uma temperatura na faixa de 50°C a 180°C e por um período de 0,5 a 120 minutos, qualquer ferro(II) presente após a reação sendo convertido em ferro(III) pela adição de um oxidante, e o ortofosfato de ferro(III) sólido sendo separado da mistura de reação

15. Acumulador de íon Li, caracterizado pelo fato de que compreende um material de catodo de LiFePO_4 como definido na reivindicação 13.

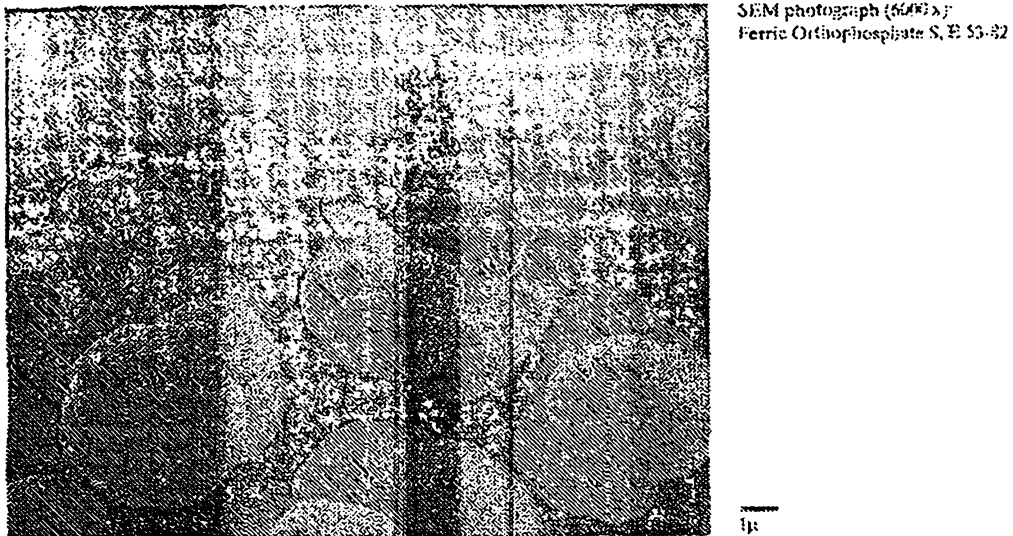


Figura 1a: Micrografia eletrônica de varredura de um ortofosfato de ferro(III) com estrutura cristalina metaestregita I, preparado de acordo com um processo conhecido da técnica anterior a partir de Fe(II)SO_4 com ácido fosfórico.

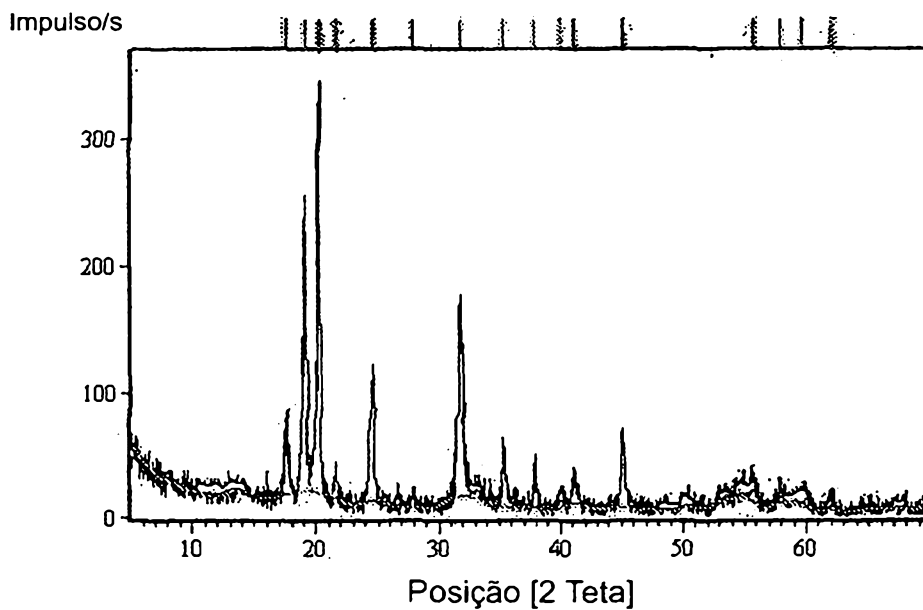


Figura 1b: Espectro XRD do ortofosfato de ferro(III) da Figura 1a.

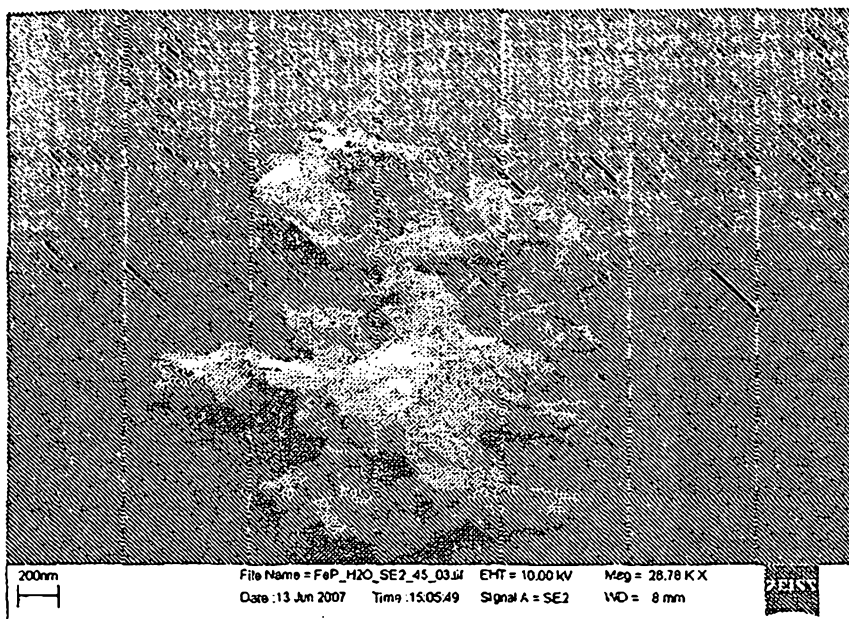


Figura 2a: Micrografia eletrônica de varredura do ortofosfato de ferro(III) de acordo com a invenção, preparado a partir de FeO conforme descrito no Exemplo 1, que está presente predominantemente na estrutura cristalina metaestregita II.

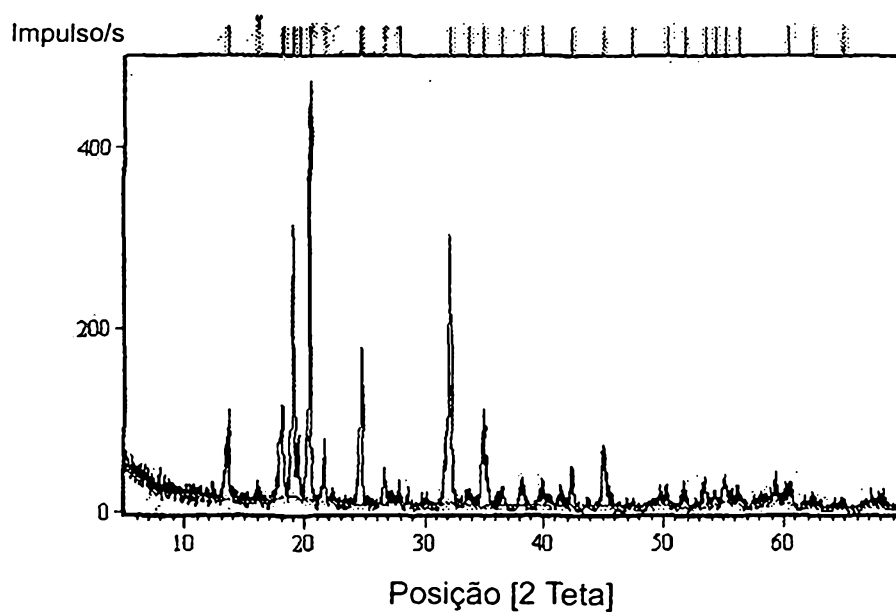


Figura 2b: mostra um espectro XRD para o ortofosfato de ferro(III) da Figura 2a.