

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. April 2009 (23.04.2009)

PCT

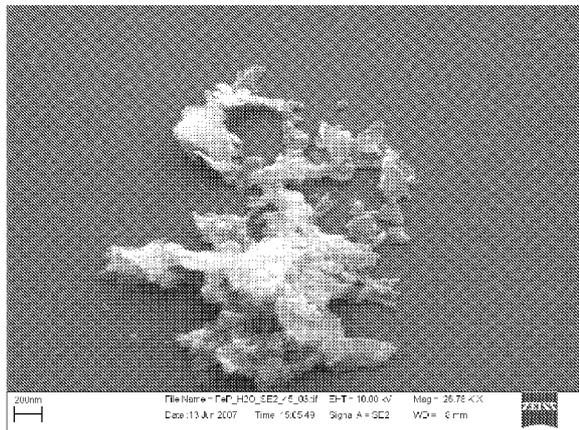
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/050055 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation: **Nicht klassifiziert**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/063348
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Oktober 2008 (06.10.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 049 757.3  
16. Oktober 2007 (16.10.2007) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG** [DE/DE]; Rheinstrasse 27, 55257 Budenheim (DE).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WISSEMBORSKI, Rüdiger** [DE/DE]; Erich-Klausener Str. 6y, 55435 Gau-Algesheim (DE). **BÜHLER, Gunnar** [DE/DE]; Lärchenhof 10, 56645 Nickenich (DE). **MARKMANN, Joachim** [DE/DE]; Lindenstrasse 5, 55452 Dorsheim (DE). **KÜMMET, David** [DE/DE]; Mainzer Str. 72, 65428 Rüsselsheim (DE).
- (74) Anwälte: **WEBER, Roland** usw.; Patentanwälte Weber, Seiffert, Lieke, Postfach 61 45, 65051 Wiesbaden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: IRON(III) ORTHOPHOSPHATE FOR LI ION ACCUMULATORS

(54) Bezeichnung: EISEN(III)ORTHOPHOSPHAT FÜR LI-IONEN-AKKUMULATOREN



A

Figur 2a: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von erfindungsgemäßem Eisen(III)orthophosphat, hergestellt aus FeO gemäß Beispiel 1, das überwiegend in der Metastrengit II-Kristallstruktur vorliegt.

A Scanning electron micrograph of iron(III) orthophosphate according to the invention, prepared from FeO as described in Example 1, which is present predominantly in the metastrengite II crystal structure.

(57) Abstract: Iron(III) orthophosphate of the general formula  $\text{FePO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 2.5$ ) prepared by a process in which iron(II), iron(III) or mixed iron(II, III) compounds selected from among hydroxides, oxides, oxidehydroxides, oxide hydrates, carbonates and hydroxidecarbonates are reacted with phosphoric acid having a concentration in the range from 5% to 50%, any iron(II) present after the reaction is converted into iron(III) by addition of an oxidant and solid iron(III) orthophosphate is separated off from the reaction mixture.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/050055 A2



RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

---

**(57) Zusammenfassung:** Eisen(III)orthophosphat der allgemeinen Formel  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 2,5$ ), hergestellt durch ein Verfahren, bei dem man Eisen(II)-, Eisen(III)- oder gemischte Eisen(II, III)-Verbindungen, ausgewählt unter Hydroxiden, Oxiden, Oxidhydroxiden, Oxidhydraten, Carbonaten und Hydroxidcarbonaten, mit Phosphorsäure mit einer Konzentration im Bereich von 5% bis 50% umsetzt, nach der Umsetzung gegebenenfalls vorhandenes Eisen(II) durch Zugabe eines Oxidationsmittels in Eisen (III) überführt und festes Eisen(III) orthophosphat aus dem Reaktionsgemisch abtrennt.

-----  
Eisen(III)orthophosphat für Li-Ionen-Akkumulatoren  
-----

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Eisen(III)orthophosphat, dessen Herstellung sowie dessen Verwendung zur Herstellung von  $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenmaterial für Li-Ionen-Akkumulatoren.

- 5 Wiederaufladbare Li-Ionen-Akkumulatoren sind weit verbreitete Energiespeicher, insbesondere im Bereich mobiler Elektronik, da sich der Li-Ionen-Akkumulator durch eine hohe Energiedichte auszeichnet und eine hohe Nennspannung von 3,7 Volt liefern kann, so daß der Li-Ionen-Akkumulator bei vergleichbarer Leistung deutlich kleiner und leichter ist als herkömmliche Ak-
- 10 kumulatoren. Als Kathodenmaterialien haben sich Spinelle wie  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  und  $\text{LiMn}_n\text{O}_4$  etabliert. Um die Sicherheit der Li-Ionen-Akkumulatoren zu erhöhen, vor allem in Bezug auf eine thermische Überlastung im Betrieb, wurde  $\text{LiFePO}_4$  als Kathodenmaterial entwickelt. Dieses Material zeichnet sich durch eine bessere Leistung, höhere spezifische Kapazität sowie hohe thermische Stabilität im Betrieb aus.
- 15 An das Kathodenmaterial eines Akkumulators werden hohe Reinheitsansprüche gestellt, da jede Kontamination, die während des Betriebes (Laden bzw. Entladen) unerwünschte Redox-Reaktionen eingehen kann, die Leistung des Akkumulators nachteilig beeinflusst. Die Art und Konzentration der möglichen Kontaminationen hängt im wesentlichen von der Qualität der zur Herstellung des Kathodenmaterials eingesetzten Rohstoffe ab. Im Herstellungsprozeß des Ka-
- 20 thodenmaterials können Maßnahmen zur nachträglichen Reduzierung von Verunreinigungen getroffen werden, was jedoch im allgemeinen mit einer Erhöhung der Herstellungskosten verbunden ist. Es ist daher erstrebenswert, möglichst reine Ausgangsmaterialien bzw. Rohstoffe für die Herstellung des Kathodenmaterials zu verwenden.
- 25 Ein Ausgangsmaterial für die Herstellung von  $\text{LiFePO}_4$  für Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist Eisenorthophosphat, dessen Reinheit und Struktur bzw. Morphologie die Qualität des daraus hergestellten Kathodenmaterials wesentlich beeinflusst.

30 Bekannte Verfahren zur Herstellung von Eisen(III)orthophosphat verwenden  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{FeCl}_3$  als Ausgangsmaterialien bzw. Rohstoffe, aber auch metallorganische Vorläuferverbindungen, wie  $\text{FeC}_2\text{O}_2$  (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Eisen Teil B, Seiten 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). Die Phosphor- bzw. Phosphatkomponente wird bei diesen Ausgangsmaterialien über ein Phosphatsalz bzw. Phosphorsäure eingebracht. In den beschriebenen Verfahren sind immer auch Zusätze von HCl, NaOH, NH<sub>3</sub>, NaClO<sub>3</sub> oder Tenside notwendig, um die chemisch-physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte zu steuern. Dies hat zur Folge, daß die so hergestellten Materialien stets Verunreinigungen von Anionen, wie Chlorid oder Sulfat, Kationen, wie Natrium oder Ammonium, oder organische Komponenten enthalten. Großtechnisch lassen sich diese Verunreinigungen, wenn überhaupt, nur durch höchst aufwendige und kostenintensive Reinigungsverfahren entfernen.

10 Weitere kationische Kontaminationen, wie z. B. Übergangsmetalle, die ursprünglich in den eingesetzten Rohstoffen wie FeSO<sub>4</sub> oder FeCl<sub>3</sub> enthalten waren, können im allgemeinen nicht auf einfache Weise abgetrennt oder ausgewaschen werden, da auch sie in der Regel schwer lösliche Phosphatsalze bilden und gemeinsam mit dem gewünschten Eisenphosphat kristallisieren.

15 Die WO 02/30815 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von LiFePO<sub>4</sub> aus Eisenphosphat und Lithium, wobei zur Herstellung des Eisenphosphats ein Eisenoxid in 85%iger Phosphorsäure unter Erwärmen aufgelöst wird. Anschließend wird die Lösung solange verdünnt, bis die Löslichkeitsgrenze von FePO<sub>4</sub> erreicht ist und das Material kristallisiert. Durch fraktioniertes Verdünnen sollen hierbei unerwünschte Metallphosphate abgetrennt werden, die ein kleineres Löslichkeitsprodukt besitzen als FePO<sub>4</sub>. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es einen sehr hohen Energieeinsatz erfordert und viel Wasser benötigt wird, um das Produkt auszufällen. Bei diesem Verfahren bildet sich ein löslicher Komplex des Eisens, der über Wochen stabil ist und nur langsam kristallisiert. Dies reduziert die wirtschaftliche Ausbeute des Produkts erheblich.

20 Durch Sieden der Lösung über mehrere Tage kann die Ausbeute gesteigert werden, was allerdings einen sehr hohen Energieaufwand erfordert. Zudem fällt bei dem Verfahren eine große Menge an verdünnter Phosphorsäure an, die nur nach Aufkonzentrierung wieder in den Prozeß eingesetzt werden kann. Das Verfahren ist daher sowohl aus ökonomischen als auch ökologischen Gesichtspunkten nicht interessant.

30 Die Verfahren nach dem Stand der Technik zur Herstellung von Eisenphosphaten haben weitere Nachteile, wenn das erhaltene Eisenphosphatprodukt zur Herstellung von LiFePO<sub>4</sub> für Lithionen-Akkumulatoren verwendet werden soll. Wichtige Gesichtspunkte für die Eignung des Materials sind die Morphologie und die Korngrößenverteilung der Eisenphosphate. Durch die Verfahren der Fällung von Eisenphosphat nach dem Stand der Technik werden in der Regel sphärische Kristalle unterschiedlicher Größe erhalten. Diese haben allerdings eine geringe Oberflä-

35

che im Vergleich zu anderen Kristallmorphologien. Für die Anwendung als Kathodenmaterial in Li-Ionen-Akkumulatoren ist ein Eisenphosphat mit einer großen Kristalloberfläche vorteilhaft, um eine Penetration der Lithiumionen in großer Anzahl und mit hoher Geschwindigkeit zu gewährleisten. Darüber hinaus ist es vorteilhaft, Kristalle von geringer Größe zu erhalten, um die Diffusionsstrecken und -zeiten der Lithiumionen zu verringern. Des weiteren ist eine hohe Schüttdichte und Verdichtbarkeit des Materials erwünscht, um in dem hergestellten Kathodenmaterial eine hohe Energiespeicherdichte zu realisieren.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Eisenphosphat und ein Verfahren zu dessen Herstellung bereitzustellen, bei dem die bekannten Nachteile aus dem Stand der Technik überwunden werden und das die zuvor beschriebenen gewünschten Eigenschaften besitzt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren, bei dem man Eisen(II)-, Eisen(III)- oder gemischte Eisen(II,III)-Verbindungen, ausgewählt unter Hydroxiden, Oxiden, Oxidhydroxiden, Oxidhydraten, Carbonaten und Hydroxidcarbonaten, mit Phosphorsäure mit einer Konzentration im Bereich von 5% bis 50% umsetzt, nach der Umsetzung gegebenenfalls vorhandenes Eisen(II) durch Zugabe eines Oxidationsmittels in Eisen (III) überführt und festes Eisen(III)orthophosphat aus dem Reaktionsgemisch abtrennt.

Es wird eine wäßrige Phosphorsäurelösung möglichst hoher Reinheit eingesetzt, um den Eintrag von Verunreinigungen gering zu halten.

In einer Ausführungsform der Erfindung liegt das Eisen(III)orthophosphat in der Form plättchenförmiger Kristalle vor. Vorzugsweise haben diese Kristalle eine geringe Dicke im Bereich von wenigen hundert Nanometern, bevorzugt < 300 nm, besonders bevorzugt < 200 nm, ganz besonders bevorzugt < 100 nm. Die Abmessungen der plättchenförmigen Kristalle in den zwei zur Dicke senkrechten Dimensionen liegen im Sub-Mikrometerbereich, bevorzugt im Bereich von 200 bis 1000 nm, besonders bevorzugt 300 bis 900 nm, ganz besonders bevorzugt 400 bis 800 nm.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die eingesetzten Eisenverbindungen als pulverförmige Rohstoffe direkt mit der Phosphorsäure gemischt und umgesetzt werden. Alternativ können die Eisenverbindungen auch zunächst über eine vorausgehende Fällung frisch erzeugt und im Anschluß als Filterkuchen weiterverarbeitet, d. h. mit der Phosphorsäure vermischt werden.

- Je nach Feuchtigkeitsgehalt und Art des Rohstoffes können hier Phosphorsäuren mit verschiedenen Konzentrationen eingesetzt werden. Erfindungsgemäß wird eine Phosphorsäure mit einer Konzentration im Bereich von 5% bis 50% eingesetzt. Niedrigere Konzentrationen liefern nicht die gewünschten Umsetzungsgeschwindigkeiten der Eisenverbindungen zu Eisenorthophosphat. Bei zu hoher Phosphorsäurekonzentration bleibt das gewünschte Eisenorthophosphat in Lösung und kristallisiert nicht in annehmbarer Zeit, Menge und/oder Morphologie aus.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Umsetzung der Eisenverbindung mit Phosphorsäure mit einer Phosphorsäurekonzentration im Bereich von etwa 8% bis etwa 23% durchgeführt. Dies entspricht bei einer reinen Phosphorsäure einer Dichte im Bereich von 1,042 g/l bis 1,133 g/l.
- 15 Durch das Mischen des Eisenrohstoffs mit der Phosphorsäure entsteht zunächst eine durch den Feststoffanteil des Rohstoffs gefärbte bzw. getrübbte Aufschlämmung. In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Aufschlämmung dann auf eine erhöhte Umsetzungstemperatur erwärmt. Die Umsetzung der Eisenverbindungen mit Phosphorsäure wird in einer Ausführungsform der Erfindung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 180°C, vorzugsweise im Bereich von 20 60°C bis 150°C, besonders bevorzugt im Bereich von 70°C bis 120°C durchgeführt.
- Die Umsetzung der Eisenverbindungen mit Phosphorsäure erfolgt innerhalb relativ kurzer Zeit. In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Umsetzung der Eisenverbindungen mit Phosphorsäure für einen Zeitraum von 0,5 min bis 120 min, vorzugsweise von 1 min bis 60 min, besonders bevorzugt von 2 min bis 30 min durchgeführt. Das Ende der Reaktion kann an einem auftretenden Farbumschlag hin zu einer blaßgelben bis rosa Farbe festgestellt werden.
- 25 In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Umsetzung der Eisenverbindung mit Phosphorsäure unter intensivem Durchmischen des Reaktionsansatzes, vorzugsweise unter Rühren durchgeführt. Hierfür können alle auf dem Gebiet bekannten Mischer und Rührer, die für einen solchen Verwendungszweck geeignet sind, eingesetzt werden. Es können auch mit Vorteil Leitstrahlmischer, Homogenisatoren, Flußreaktionszellen etc. zur Durchmischung und/oder Bewegung des Reaktionsansatzes verwendet werden.
- 30
- 35 Das erfindungsgemäße Eisen(III)orthophosphat wird hergestellt, indem man Eisen(II)-, Eisen(III)- oder gemischte Eisen(II,III)-Verbindungen als Ausgangsmaterialien einsetzt. Je nachdem wel-

che dieser Verbindungen in welcher Menge eingesetzt wurden, enthält das Reaktionsgemisch nach der Umsetzung mit der Phosphorsäure mehr oder weniger Eisen(II). Dieses wird erfindungsgemäß durch Zugabe eines Oxidationsmittels in Eisen(III) überführt. Die Oxidation von Eisen(II) nach Eisen(III) kann mit jedem geeigneten Oxidationsmittel durchgeführt werden. In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Oxidation von gegebenenfalls vorhandenem Eisen(II) durch Zugabe von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) durchgeführt. In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung wird die Oxidation durch Zuführung von Luft oder Sauerstoff in im wesentlichen reiner Form durchgeführt. In einer weiteren alternativen Ausführungsform der Erfindung wird die Oxidation durch Zuführung von Ozon durchgeführt. Die Oxidation durch Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels wird vorzugsweise unmittelbar nach Beendigung der Umsetzung der Eisenverbindungen mit Phosphorsäure durchgeführt. Bei der Oxidationsreaktion kann die Temperatur des Reaktionsgemisches bei der zuvor für die Umsetzung der Eisenverbindungen mit Phosphorsäure eingestellten Temperatur oder in deren Nähe gehalten werden. Alternativ kann die Oxidationsreaktion nach dem Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur oder darunter durchgeführt werden. Allerdings läuft die Oxidationsreaktion bei erhöhter Temperatur in der Regel leichter und schneller ab, weshalb die Durchführung der Oxidationsreaktion bei erhöhter Temperatur bevorzugt ist.

Die Oxidationsreaktion wird durchgeführt, bis in dem Reaktionsgemisch kein bzw. im wesentlichen kein Eisen(II) mehr nachweisbar ist. Anschließend wird das Eisen(III)orthophosphat von dem Reaktionsgemisch abgetrennt. In einer Ausführungsform der Erfindung wird das Eisen(III)orthophosphat durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Bei alternativen Ausführungsformen der Erfindung erfolgt die Abtrennung des Eisen(III)orthophosphats aus dem Reaktionsgemisch durch Sedimentation, Zentrifugieren oder Kombinationen der vorgenannten Trennverfahren. Zweckmäßigerweise wird das aus dem Reaktionsgemisch abgetrennte Eisen(III)orthophosphat anschließend bei erhöhter Temperatur und/oder unter vermindertem Druck getrocknet. Alternativ kann das Eisen(III)orthophosphat nach der Abtrennung auch vorteilhaft in feuchter Form weiterverarbeitet werden.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Eisen(III)orthophosphats hat gegenüber anderen bekannten Verfahren zur Herstellung von Eisen(III)phosphaten einige ökologische und ökonomische Vorteile. Die nach der Abtrennung von Eisen(III)orthophosphat zurückbleibende Mutterlauge enthält im wesentlichen keine verunreinigenden Umsetzungsprodukte, wie beispielsweise Sulfate oder Chloride, die bei den bekannten Verfahren nach dem Stand der Technik zurückbleiben, bei denen Eisensulfat oder Eisenchlorid als Ausgangsmaterial eingesetzt werden. Mutterlauge aus dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann daher durch

Zugabe konzentrierter Phosphorsäure wieder auf die gewünschte Konzentration eingestellt werden und ist somit vollständig in den Prozeß rückführbar. Dies spart Kosten und vermeidet unerwünschte Abfälle.

5 Das erfindungsgemäße Eisen(III)orthophosphat unterscheidet sich auch strukturell und hinsichtlich seiner Zusammensetzung bzw. Verunreinigungen von Eisen(III)orthophosphat, das nach bekannten Verfahren aus dem Stand der Technik hergestellt wurde. Dazu tragen unter anderem auch die als Ausgangsmaterialien eingesetzten Eisen(II)-, Eisen(III)- und gemischten Eisen(II,III)-Verbindungen bei, die unter Hydroxiden, Oxiden, Oxidhydroxiden, Oxidhydraten, Carbonaten und Hydroxidcarbonaten ausgewählt sind. Im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung  
10 setzen bekannte Verfahren zur Herstellung von Eisen(III)orthophosphat nach dem Stand der Technik unter anderem Eisensulfat oder sulfathaltige Rohstoffe ein und steuern den Verlauf des pH-Wertes der Reaktion mit Natronlauge. Die erhaltenen Eisenphosphate enthalten daher hohe Rückstände an Sulfat und Natrium, welche wiederum nachteilig die Leistung von  $\text{LiFePO}_4$ -  
15 Kathodenmaterialien für Li-Ionen-Akkumulatoren, die aus den Eisenphosphaten hergestellt werden, beeinflussen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Eisen(III)orthophosphat daher einen Schwefelgehalt  $< 300$  ppm auf. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Eisen(III)orthophosphat oder einen Nitratgehalt  $< 100$  ppm auf. Ein zu hoher  
20 Gehalt an Schwefel, meist als Sulfat vorliegend, und ein zu hoher Gehalt an Nitrat beeinträchtigen die Qualität eines aus dem Eisen(III)orthophosphat hergestellten  $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenmaterials für Li-Ionen-Akkumulatoren, da diese Anionen unerwünschte Redox-Reaktionen eingehen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist das Eisen(III)orthophosphat einen Gehalt an Natrium und Kalium von jeweils  $< 300$  ppm auf. Natrium- und Kaliumkationen beeinträchtigen ebenfalls die Qualität eines aus dem Eisen(III)orthophosphat hergestellten  $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenmaterials, da sie Lithiumplätze besetzen  
25 können.

30 Die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Produkts, nämlich des erfindungsgemäßen Eisen(III)orthophosphats, werden somit durch sein Herstellungsverfahren und die zu seiner Herstellung verwendeten Ausgangsmaterialien wesentlich beeinflusst und unterscheiden sich von Eisen(III)orthophosphat nach dem Stand der Technik.

35 Eisen(III)orthophosphate, die nach allgemein bekannten Verfahren aus Eisensulfat oder Eisenchlorid hergestellt werden, weisen zudem auch Unterschiede in der Kristallstruktur auf. Rönt-

genstrukturuntersuchungen haben gezeigt, daß nach dem Stand der Technik aus Eisensulfat oder Eisenchlorid hergestellte Eisen(III)orthophosphate überwiegend in der Metastrengit I-Struktur mit geringen Anteilen an Strengit und Metastrengit II (Phosphosiderit) vorliegen. Demgegenüber wurde bei Röntgenstrukturuntersuchungen an erfindungsgemäß hergestellten Eisen(III)orthophosphaten festgestellt, daß diese überwiegend in der Metastrengit II-Struktur (Phosphosiderit) mit sehr geringen oder nicht nachweisbaren Anteilen an Strengit und Metastrengit I vorliegen.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Eisen(III)orthophosphats liegen daher > 80 Gew.-%, vorzugsweise > 90 Gew.-%, besonders bevorzugt > 95 Gew.-% des Eisen(III)orthophosphats in der Metastrengit II- (Phosphosiderit) Kristallstruktur vor.

Das Vorkommen der drei zuvor beschriebenen allotropen Formen von Eisen(III)orthophosphat (Metastrengit I, Metastrengit II und Strengit) ist in der Literatur ebenso beschrieben, wie die Schwierigkeit, ein phasenreines System herzustellen (C. Delacourt et al., Chem. Mater. 2003, 15, 5051-5058). Entgegen den in der Literatur geäußerten Vorbehalten haben die Erfinder nun herausgefunden, daß sich mit dem hierin beschriebenen Verfahren das Eisen(III)phosphat in der Metastrengit II-Struktur auch in einem allein durch die Phosphorsäure bestimmten pH-Wert-Bereich in bemerkenswert reiner Form darstellen läßt.

Das erfindungsgemäße Eisen(III)orthophosphat weist eine plättchenförmige Morphologie mit Metastrengit II-Struktur auf. Diese Struktur erlaubt eine gegenüber sphärischen Partikeln erheblich dichtere Packung der Kristallite und Teilchen bei geringerem Ausschlußvolumen. Mit dem erfindungsgemäßen Eisen(III)orthophosphat sind daher hohe Schüttdichten realisierbar, was für den Einsatz in  $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenmaterialien besonders vorteilhaft ist. Eine geringe Dicke der Kristallplättchen gewährleistet beispielsweise eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Herstellung von  $\text{LiFePO}_4$  sowie eine höhere Leistung des fertigen Kathodenmaterials, da die Diffusionsstrecken und Diffusionszeiten der Li-Ionen gegenüber herkömmlichem Material deutlich reduziert werden können.

In einer Ausführungsform besitzt das erfindungsgemäße Eisen(III)orthophosphat daher zumindest in einer Dimension eine mittlere Primärteilchengröße <  $1\mu\text{m}$ , vorzugsweise < 500 nm, besonders bevorzugt < 100 nm. Des Weiteren weist das erfindungsgemäße Eisen(III)orthophosphat in einer bevorzugten Ausführungsform eine Schüttdichte > 600 g/l, vorzugsweise > 800 g/l, besonders bevorzugt > 1000 g/l auf.

Das erfindungsgemäße Eisen(III)orthophosphat zeigt somit eine sehr feine Primärpartikelgröße und dennoch gleichzeitig eine sehr hohe Schüttdichte. Im Vergleich zum Stand der Technik war dies überraschend. Eisen(III)orthophosphate, die nach allgemein bekannten Verfahren aus Eisensulfat oder Eisenchlorid hergestellt werden, weisen üblicherweise eine Primärpartikelgröße von  $> 1 \mu\text{m}$  auf, wodurch sich auch hohe Schüttdichten von  $> 1000 \text{ g/l}$  realisieren lassen. Stellt man nach diesen bekannten Verfahren aus Eisensulfat oder Eisenchlorid entsprechende Eisen(III)orthophosphate mit geringeren Primärteilchengrößen im Sub-Mikrometerbereich her, so lassen sich nur geringe Schüttdichten bis  $400 \text{ g/l}$  erreichen. Die Gründe hierfür liegen vermutlich in der durch die Kristallstruktur beeinflussten Partikelmorphologie und der Teilchengrößenverteilung. Die Morphologie von Eisen(III)phosphaten, die nach allgemein bekannten Verfahren aus Eisensulfat oder Eisenchlorid hergestellt werden, besteht überwiegend aus sphärischen Partikeln, wohingegen das erfindungsgemäße Eisen(III)orthophosphat die zuvor bereits beschriebene Morphologie mit einem hohen Anteil an eckigen, plättchenförmigen Kristallen besitzt (s. Figuren 1a und 2a).

Die vorliegende Erfindung umfaßt das Produkt Eisen(III)orthophosphat als solches, wie es hierin und in den anhängenden Patentansprüchen beschrieben ist, sowie auch das hierin beschriebene Verfahren zu dessen Herstellung, dessen Verwendung zur Herstellung von  $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenmaterial für Li-Ionen-Akkumulatoren. Des weiteren umfaßt die vorliegende Erfindung  $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenmaterial für Li-Ionen-Akkumulatoren, hergestellt unter Verwendung von Eisen(III)orthophosphat, wie es hierin beschrieben und beansprucht ist, sowie Li-Ionen-Akkumulatoren, die ein  $\text{LiFePO}_4$ -Kathodenmaterial der vorgenannten Art umfassen.

Weitere Vorteile, Merkmale und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen, welche die vorliegende Erfindung erläutern, diese jedoch nicht beschränken sollen.

#### Beispiel 1

2,4 l Phosphorsäurelösung mit einer Dichte von  $1,121 \text{ g/l}$  wurden auf  $92^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend mit  $130 \text{ g Fe}_3\text{O}_4$  (Firma FarbuHuzhou Huaman Chem. Ind. Co. Ltd.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde gerührt, und nach 11 min erfolgte ein Farbumschlag nach grau, was als Anzeichen für das Ende der Reaktion angesehen wurde. Bei der zuvor eingestellten Temperatur wurden dann  $35 \text{ ml } 35\%$ iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  innerhalb von 6 min zugetropft, um in dem Reaktionsgemisch vorhandenes Eisen(II) zu Eisen(III) zu oxidieren. Der Gehalt an Eisen(II) in der Reaktionsmischung wurde mit entsprechenden Teststäbchen der Firma Merck kontrolliert. Sobald kein Ei-

sen(II) mehr nachweisbar war, wurde der rosa-grau verfärbte Ansatz für weitere 15 min gerührt. Die Farbe änderte sich nach rosa. Das Produkt wurde abfiltriert und bei 150°C unter Atmosphärendruck getrocknet.

5 Feuchte Ausbeute: 370 g  
Trockene Ausbeute: 305 g  
Ausbeute in %: 96,7  
Schüttdichte: 920 g/l

10

### Beispiel 2

1 l Phosphorsäurelösung mit einer Dichte von 1,133 g/l wurde auf 95°C erhitzt und anschließend mit 92 g frisch gefälltem Eisenhydroxid (Feststoffgehalt ca. 63%) versetzt. Nach 5 min erfolgte ein Farbumschlag nach grau. Bei der zuvor eingestellten Temperatur wurden innerhalb von 4 min 22 ml 35%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend noch für 19 min bei 100°C gehalten, bis die Farbe nach rosa umschlug. Das Produkt wurde abfiltriert und bei 150°C bei Umgebungsdruck getrocknet.

20

Feuchte Ausbeute: 214 g  
Trockene Ausbeute: 124 g  
Ausbeute in %: ca. 93  
Schüttdichte: 890 g/l

25

### Beispiel 3:

2,7 l Phosphorsäurelösung mit einer Dichte von 1,09 g/l wurden auf 90°C erhitzt und anschließend mit 200 g eines Filterkuchens von frisch gefälltem Eisenhydroxidcarbonat (Feststoffgehalt ca. 48%) versetzt. Während der portionsweise erfolgten Zugabe stieg die Temperatur auf 96°C an. Nach 5 min erfolgte ein Farbumschlag nach rot-grau. Danach wurden innerhalb von 4 min 20 g 35%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben. Der Gehalt an Eisen(II) wurde wieder mit entsprechenden Teststäbchen der Firma Merck überprüft. Anschließend wurde der Ansatz für weitere 15 min gerührt, filtriert und bei 150°C unter Umgebungsatmosphäre getrocknet.

35

Feuchte Ausbeute:	193 g
Trockene Ausbeute:	128 g
Ausbeute in %:	ca. 96
Schüttdichte:	810 g/l

5

### Figurenbeschreibung

Figur 1a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nach einem bekannten  
10 Verfahren gemäß dem Stand der Technik aus  $\text{Fe(II)SO}_4$  mit Phosphorsäure hergestellten Eisen(III)orthophosphats mit Metastrengit I-Kristallstruktur.

Figur 1b zeigt ein XRD-Spektrum des Eisen(III)orthophosphats aus Figur 1a.

15 Figur 2a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von erfindungsgemäßigem Eisen(III)orthophosphat, hergestellt aus  $\text{FeO}$  gemäß Beispiel 1, das überwiegend in der Metastrengit II-Kristallstruktur vorliegt.

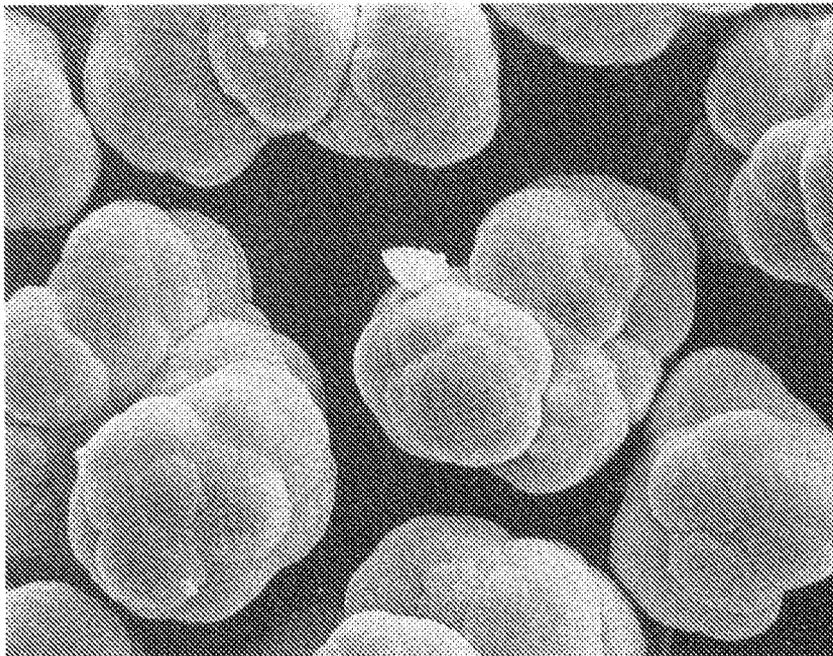
Figur 2b zeigt ein XRD-Spektrum des Eisen(III)orthophosphats aus Figur 2a.

20

**P a t e n t a n s p r ü c h e**

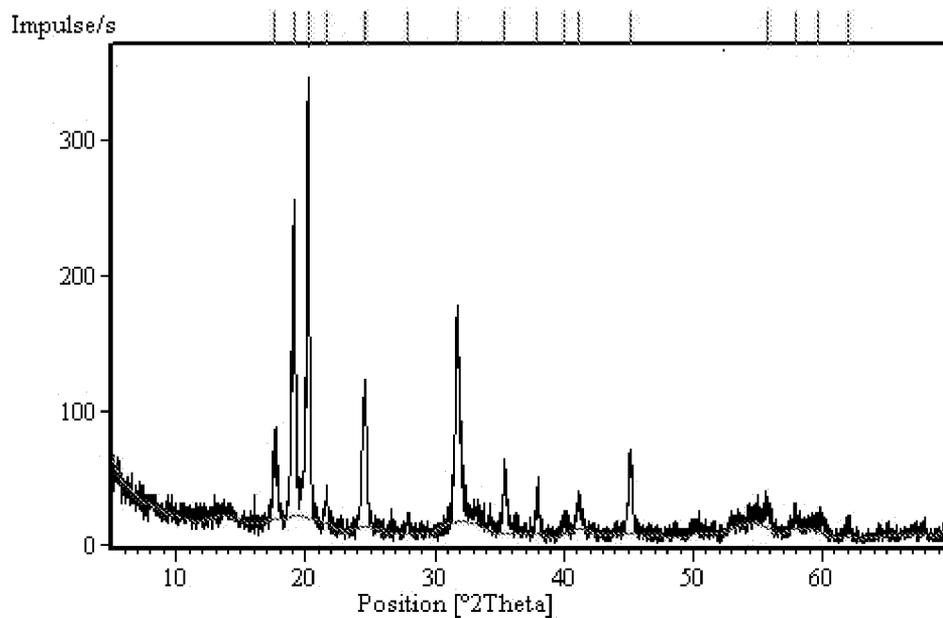
1. Eisen(III)orthophosphat der allgemeinen Formel  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 2,5$ ), hergestellt durch ein Verfahren, bei dem man  
5 Eisen(II)-, Eisen(III)- oder gemischte Eisen(II,III)-Verbindungen, ausgewählt unter Hydroxiden, Oxiden, Oxidhydroxiden, Oxidhydraten, Carbonaten und Hydroxidcarbonaten, mit Phosphorsäure mit einer Konzentration im Bereich von 5% bis 50% umsetzt, nach der Umsetzung gegebenenfalls vorhandenes Eisen(II) durch Zugabe eines Oxidationsmittels in Eisen (III) überführt und  
10 festes Eisen(III)orthophosphat aus dem Reaktionsgemisch abtrennt.
2. Eisen(III)orthophosphat nach Anspruch 1 , dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Eisenverbindungen mit Phosphorsäure bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 180°C, vorzugsweise im Bereich von 60°C bis 150°C, besonders bevorzugt im Bereich von 70°C bis 120°C durchgeführt wird.  
15
3. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Eisenverbindungen mit Phosphorsäure unter intensivem Durchmischen durchgeführt wird.  
20
4. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Eisenverbindungen mit Phosphorsäure für einen Zeitraum von 0,5 min bis 120 min, vorzugsweise von 1 min bis 60 min, besonders bevorzugt von 2 min bis 30 min durchgeführt wird.  
25
5. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Eisenverbindungen mit Phosphorsäure mit einer Konzentration im Bereich von 8% bis 23% durchgeführt wird.
- 30 6. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation von gegebenenfalls vorhandenem Eisen(II) durch Zugabe von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oder durch Zuführung von Luft, reinem Sauerstoff oder Ozon durchgeführt wird.

7. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen(III)orthophosphat nach der Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch bei erhöhter Temperatur und/oder unter vermindertem Druck getrocknet wird.
- 5 8. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß > 80 Gew.-%, vorzugsweise > 90 Gew.-%, besonders bevorzugt > 95 Gew.-% des Eisen(III)orthophosphats in der Metastrengit II- (Phosphosiderit-) Kristallstruktur vorliegen.
- 10 9. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zumindest in einer Dimension eine mittlere Primärteilchengröße < 1µm, vorzugsweise < 500nm, besonders bevorzugt < 100nm besitzt.
- 15 10. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schüttdichte > 600 g/l, vorzugsweise > 800 g/l, besonders bevorzugt > 1000 g/l aufweist.
- 20 11. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Gehalt an Natrium und Kalium von jeweils < 300 ppm aufweist.
12. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Schwefelgehalt < 300 ppm aufweist.
- 25 13. Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Nitratgehalt < 100 ppm aufweist.
14. Verwendung von Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche zur Herstellung von LiFePO<sub>4</sub>-Kathodenmaterial für Li-Ionen-Akkumulatoren.
- 30 15. LiFePO<sub>4</sub>-Kathodenmaterial für Li-Ionen-Akkumulatoren, hergestellt unter Verwendung von Eisen(III)orthophosphat nach einem der vorangegangenen Ansprüche.
16. Verfahren zur Herstellung von Eisen(III)orthophosphat gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 13.
- 35 17. Li-Ionen-Akkumulator, umfassend ein LiFePO<sub>4</sub>-Kathodenmaterial nach Anspruch 15.

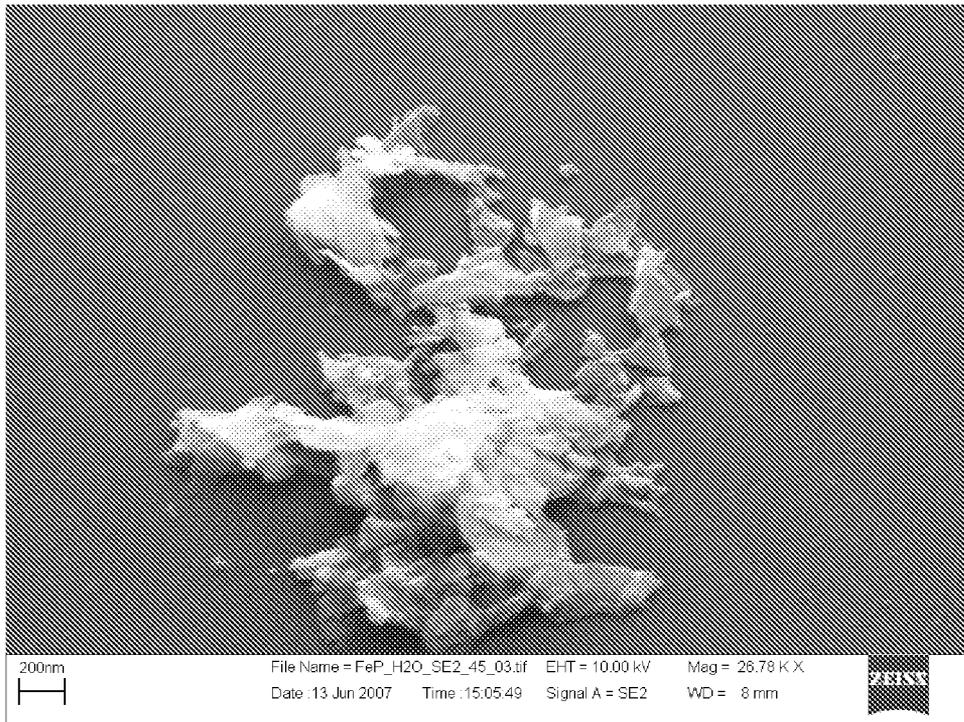


SEM photograph (6000 x):  
Ferric Orthophosphate S. E 53-92

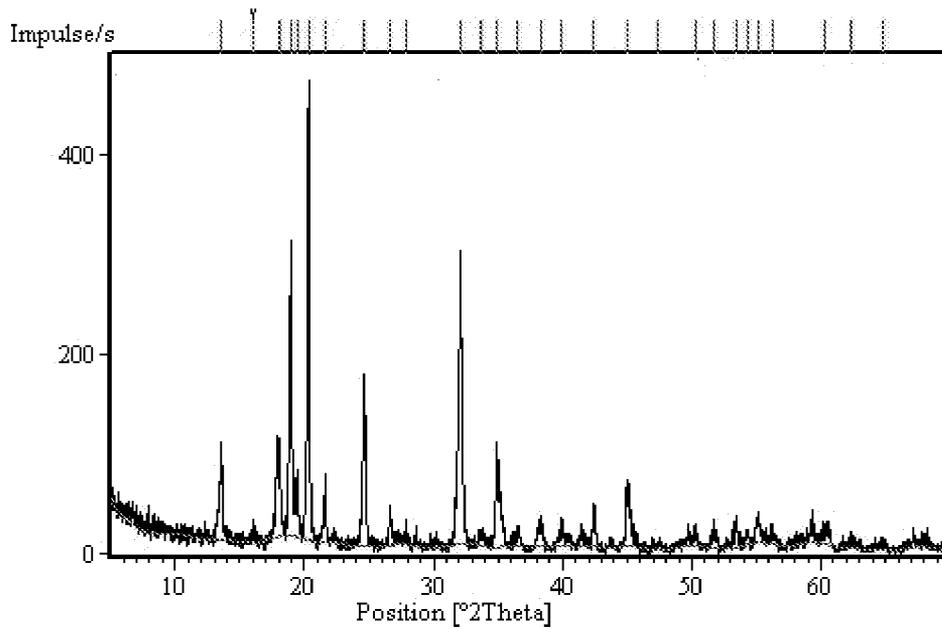
**Figur 1a:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nach einem bekannten Verfahren gemäß dem Stand der Technik aus  $\text{Fe(II)SO}_4$  mit Phosphorsäure hergestellten Eisen(III)orthophosphats mit Metastrengit I-Kristallstruktur.



**Figur 1b:** XRD-Spektrum des Eisen(III)orthophosphats aus Figur 1a.



**Figur 2a:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von erfindungsgemäßem Eisen(III)orthophosphat, hergestellt aus FeO gemäß Beispiel 1, das überwiegend in der Metastrengit II-Kristallstruktur vorliegt.



**Figur 2b:** zeigt ein XRD-Spektrum des Eisen(III)orthophosphats aus Figur 2a.