

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 573**

21 Número de solicitud: 202330296

51 Int. Cl.:

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

13.04.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.11.2024

71 Solicitantes:

DE LA CÁMARA DELGADO, María de las Mercedes (100.0%)

**Carmelo Alonso Bernaola, 9 - 2ºA
09500 Medina de Pomar (Burgos) ES**

72 Inventor/es:

DE LA CÁMARA DELGADO, María de las Mercedes

74 Agente/Representante:

GARCÍA EGEA, Isidro José

54 Título: **PROCEDIMIENTO INDUSTRIAL DE OBTENCIÓN DE FOSFATO DE HIERRO-LITIO COMO MATERIAL CATÓDICO PARA BATERÍAS Y SISTEMA DE PRODUCCIÓN**

57 Resumen:

Procedimiento industrial de obtención de fosfato de hierro-litio como material catódico

El proceso industrial de producción de LiFePO_4/C de la invención emplea fosfato de hierro (FePO_4) y carbonato de litio (Li_2CO_3), como precursores primarios, y nanopartículas de carbohidratos naturales seleccionados entre isomaltosa, galactosa, sacarosa, fructosa o glucosa, como precursores secundarios o aditivos dopantes de carbono, así como un excipiente seleccionado de entre nanopartículas de citocromo (Cu/Fe) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa oxidasa (GOx) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa deshidrogenasa (GDH) inmovilizadas o nanopartículas de copolímero de bloque óxido de polietileno-tereftalato de polibutileno (PEO-b-PBT), también denominado aquí BCP, nanofibras de carbono (CNF), sulfato de manganeso o combinaciones de los mismos, estando controlado todo el proceso de producción de la invención mediante IIoT - Internet Industrial de las Cosas.

ES 2 986 573 A1

DESCRIPCIÓN

**PROCEDIMIENTO INDUSTRIAL DE OBTENCIÓN DE FOSFATO DE HIERRO-LITIO
COMO MATERIAL CATÓDICO PARA BATERÍAS Y SISTEMA DE PRODUCCIÓN**

La presente invención se refiere a un procedimiento industrial para la obtención de
 5 fosfato de hierro-litio como material catódico para baterías, así como al sistema y
 equipamiento que permite llevar a cabo dicho proceso.

Más concretamente, la invención se refiere a un proceso industrial de producción de
 fosfato de hierro-litio como material del cátodo de baterías ion-litio, también denominado
 aquí LiFePO_4/C , proporcionando métodos de operación, sistemas y equipos para la
 10 producción segura, eficiente y ambientalmente responsable de LiFePO_4/C garantizando
 la seguridad ambiental local, así como un bajo consumo de energía de producción.

El proceso industrial de producción de LiFePO_4/C de la invención emplea fosfato de
 hierro (FePO_4) y carbonato de litio (Li_2CO_3), como precursores primarios, y
 nanopartículas de carbohidratos naturales seleccionados entre isomaltosa, galactosa,
 15 sacarosa, fructosa o glucosa, como precursores secundarios o aditivos dopantes de
 carbono, así como un excipiente seleccionado de entre nanopartículas de citocromo
 (Cu/Fe) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa oxidasa (GOx) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$)
 inmovilizadas, nanopartículas de glucosa deshidrogenasa (GDH) inmovilizadas o
 nanopartículas de copolímero de bloque óxido de polietileno-tereftalato de polibutileno
 20 (PEO-b-PBT), también denominado aquí BCP, nanofibras de carbono (CNF), sulfato de
 manganeso o combinaciones de los mismos, actuando estos aditivos como aglutinantes
 y estabilizantes, favoreciendo la dispersión de los precursores y la conductividad del
 producto final LiFePO_4/C , estando controlado todo el proceso de producción de la
 invención mediante IIoT - Internet Industrial de las Cosas (en adelante IIoT), mediante
 25 sensores, instrumentos de medida y dispositivos autónomos conectados a través de
 Internet, permitiendo así recopilar datos, transmitirlos de forma segura, realizar análisis y
 optimizar la producción, aumentando la eficiencia y reduciendo los costes del proceso
 de producción. El proceso de la invención mejora en más de un 15% la eficiencia
 respecto a celdas sin nanopartículas, la tasa de retención de capacidad supera el 95%
 30 y aumenta la vida útil en más de un 55%. Así, la presente invención proporciona un
 producto que mejora la conductividad en las celdas de las baterías LiFePO_4 y alarga el
 número de ciclos y, por lo tanto, su vida útil.

Las baterías ion litio tienen una gran demanda debido a los avances tecnológicos en la industria electrónica, por lo que es crucial ampliar la cadena de suministro de baterías y mejorar su rendimiento electroquímico. Se utilizan materiales de carbono para aumentar la estabilidad cíclica y la capacidad específica de los materiales del cátodo, que son esenciales para las baterías. Los cátodos de LiFePO_4 (LFP) son seguros y tienen un ciclo de vida prolongado. Sin embargo, el cátodo LFP convencional tiene una conductividad inherente baja, por lo que agregar un nanomaterial de carbono influye significativamente en su funcionalidad desde el punto de vista electroquímico (Ramasubramanian, B.; Sundarrajan, S.; Chellappan, V.; Reddy, M.V.; Ramakrishna, S.; Zaghbi, K. Recent Development in Carbon- LiFePO_4 Cathodes for Lithium-Ion Batteries: A Mini Review. *Batteries* 2022, 8, 133. <https://doi.org/10.3390/batteries8100133>).

El documento CN110098406 describe un método para preparar LiFePO_4 que comprende los pasos de: formular una fuente de hierro divalente, dopante y agua en una solución de sulfato ferroso dopado con titanio, magnesio, vanadio o manganeso y formular la fuente de fósforo y agua en una solución fuente de fósforo; mezclar y hacer reaccionar ambas soluciones con un oxidante seleccionado de peróxido de hidrógeno y/o ácido peracético y un precipitante seleccionado de entre amoníaco, hidróxido sódico y/o urea, obteniéndose un lodo que posteriormente se filtra, lava y seca para obtener un polvo de fosfato de hierro dihidratado dopado, el cual se mezcla con óxido de cerio, dióxido de titanio o ácido bórico, eliminándose entonces el agua de cristalización para obtener un único cristal de fosfato de hierro dopado anhidro. Este último se disuelve en agua junto con una fuente de carbono y una sal de litio para obtener un lodo precursor, que se seca, granula y sinteriza para obtener un fosfato de litio-hierro.

La EP2349925 describe un procedimiento para la producción de polvo de LiFePO_4 que comprende los pasos de: a) prever una solución acuosa de un tensoactivo orgánico; b) prever una solución acuosa de una sal de hierro (II) y mezclar dicha solución acuosa de sal de hierro (II) con una solución acuosa de un fosfato, para obtener una solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato con una relación estequiométrica Fe^{2+} :fosfato de aproximadamente 1:1; c) añadir la solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato a la solución de tensoactivo bajo agitación constante; d) prever una solución acuosa que comprenda una sal de litio, añadir dicha solución acuosa que comprende una sal de litio a dicha solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato para obtener una mezcla con una relación estequiométrica Fe^{2+} :fosfato:sal de litio de aproximadamente 1:1:3 y agitar la mezcla resultante; e) calentar la mezcla resultante a 80-200°C; f) lavar el precipitado resultante

para eliminar el tensoactivo sobrante, filtrar y secar el precipitado; y g) tratar térmicamente el precipitado secado bajo atmósfera inerte a 550-850°C durante al menos 2 horas, añadiéndose un codisolvente durante o después de cualquiera de los pasos (a) a (d).

- 5 Como se ha indicado previamente, en un primer aspecto, la invención proporciona un proceso industrial de producción de fosfato de hierro-litio a partir de fosfato de hierro (FePO_4) en laguna de sus formas y carbonato de litio (Li_2CO_3), como precursores primarios, nanopartículas de carbohidratos naturales seleccionados entre isomaltosa, galactosa, sacarosa, fructosa o glucosa, como precursores secundarios o aditivos
- 10 dopantes de carbono, así como un excipiente seleccionado de entre nanopartículas de citocromo (Cu/Fe) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa oxidasa (GOx) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa deshidrogenasa (GDH) inmovilizadas o nanopartículas de copolímero de bloque óxido de polietileno-tereftalato de polibutileno (PEO-b-PBT), también denominado aquí BCP, nanofibras de carbono (CNF), sulfato de
- 15 manganeso (MnSO_4) o combinaciones de los mismos, actuando estos aditivos como aglutinantes y estabilizantes y favoreciendo la dispersión de los precursores, estando controlado todo el proceso de producción de la invención mediante IIoT - Internet Industrial de las Cosas (en adelante IIoT), mediante sensores, instrumentos de medida y dispositivos autónomos conectados a través de Internet, permitiendo así recopilar
- 20 datos, realizar análisis y optimizar la producción, aumentando la eficiencia y reduciendo los costes del proceso de producción

Así, el proceso de la invención consta de las siguientes etapas:

- i. Pretratamiento de desmagnetización de los precursores primarios, fosfato de hierro (FePO_4) y carbonato de litio (Li_2CO_3), de los precursores secundarios,
- 25 nanopartículas de carbohidratos naturales seleccionados entre isomaltosa, galactosa, sacarosa, fructosa o glucosa, y de los excipientes, nanopartículas de citocromo (Cu/Fe) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa oxidasa (GOx) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa deshidrogenasa (GDH) inmovilizadas o nanopartículas de copolímero de bloque óxido de polietileno-tereftalato de polibutileno (PEO-b-PBT), nanofibras de carbono (CNF), sulfato de manganeso
- 30 (MnSO_4) o sus combinaciones;
- ii. Alimentación de los precursores primarios, secundarios y excipientes en forma de polvo a un equipo de dispersión junto con un flujo continuo de agua purificada

- para obtener un lodo de partículas homogeneizadas, manteniéndose la temperatura entre 60 °C y 70 °C para evitar su degradación, durante 60-90 minutos, a 1.000-1.500 rpm; controlándose esta etapa de alimentación mediante un sistema IIoT que ajusta los flujos de entrada de los precursores y de agua purificada al dispersor, mide las proporciones de pesos de los lodos, su homogeneidad, la temperatura y presión y las turbulencias del equipo en cada momento;
- 5
- iii. Trituración mecánica del lodo resultante en dos fases de molienda sucesivas: molienda gruesa para obtener un tamaño de partícula de 1-10 µm y molienda fina para obtener un tamaño de partícula de 100-200 nm; controlándose la etapa de trituración mediante un sistema IIoT que gestiona los flujos de lodos pulverizados, estados de los equipos de triturado, balanceo de material de molienda o el tamaño de partícula;
- 10
- iv. Desmagnetización, secado por aspersión de los lodos finos y desmagnetización; controlándose esta etapa mediante un sistema IIoT que gestiona y optimiza en cada momento, la capacidad y calidad de evaporación deseada, la velocidad de entrada de los lodos, de aire caliente y de los polvos en suspensión y el nivel de desmagnetización final del proceso de secado por aspersión;
- 15
- v. Sinterización mediante un primer calentamiento durante 4-6 horas, eliminándose los excipientes que ayudan a la dispersión y apareciendo los primeros puentes o cuellos entre partículas dopantes y de mejora de la conductividad electrónica, un segundo calentamiento a 750 °C durante 8-10 horas, produciéndose la unión de las partículas de compactado por difusión en estado sólido, los cuellos inter-partícula crecen de forma que las partículas pierden su individualidad y forman una red de poros conectados, y finalmente un enfriamiento durante 6-8 horas; controlándose esta etapa mediante un sistema IIoT que gestiona las temperaturas, el tiempo de permanencia de las partículas a cada temperatura, el estado y la evolución de formación de los gránulos de LiFePO₄/C y emisión de gases.
- 20
- 25
- vi. Tamizado y molienda a un tamaño de 1-12 µm mediante un equipo de molienda que cuenta con interruptores, válvulas de seguridad y respiración adecuadas y gestionadas por un sistema IIoT que controla, en cada momento, los parámetros de molienda, la temperatura, el caudal de polvo, el tamaño y la estructura superficial de las partículas; así como el estado de los componentes del equipo.
- 30

10

10

6

Esta realización es preferente, en particular, debido a que las nanopartículas de citocromo (Cu/Fe) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa oxidasa (GOx) inmovilizadas o BCP actúan como material poroso que resuelve y mejora la conductividad de los electrones y la movilidad de los iones Li^+ . A diferencia de otros métodos que utilizan copolímeros de bloque en etapas posteriores a la producción de LiFePO_4/C para la producción de las celdas de las baterías LiFePO_4/C , en la presente invención realización es preferente, en particular, debido a que las nanopartículas de citocromo (Cu/Fe) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa oxidasa (GOx) inmovilizadas o el copolímero de bloque BCP se utiliza como excipiente de entrada, mejorando la estructura del producto final.

La incorporación de las nanopartículas de citocromo (Cu/Fe) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa oxidasa (GOx) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$) inmovilizadas o nanopartículas de glucosa deshidrogenasa (GDH) inmovilizadas, que actúan como agentes conductores de electrones, mejoran la eficacia de la celda a la vez que permiten, a través de la aplicación de un campo magnético de alta intensidad (7 Tesla), la reestructuración de la estructura cristalina del material catódico LiFePO_4/C controlado por el Sistema IIoT (Zhang, X., Wang, Y., Li, X., Liu, L., Wang, C., & Xie, H. (2019). Improving the Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Cathode by Introducing Fe/Cu Bimetallic Catalyst. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(10), A2028-A2033; Wu, X., Wang, X., Zhang, Y., Liu, Y., & He, X. (2019). Improved electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode by glucose oxidase modification. *Journal of Power Sources*, 428, 73-80; Zhang, Y., Wang, X., Wu, X., Liu, Y., & He, X. (2021). Synergistic Effect of Glucose Oxidase and Carbon Coating on LiFePO_4/C Cathode for Lithium-ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 381, 138684; Zhou, X., Li, S., Huang, Y., Wang, Y., Li, H., Wang, X., & Liu, X. (2018). Synergistic effect of glycerol diphosphate and ethylene carbonate in improving the electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1886-1893).

El resultado del proceso de la invención es un polvo de LiFePO_4/C grado batería, con un contenido en Li de 4-4,5 %, de 34-36% de Fe, de 19-21% de P, de $1,3 \pm 0,2$ % de C, Cu < 0,005 %/Mn < 0,005 %, H_2O (ppm) ≤ 1.000 y con una distribución del tamaño de partícula (expresado como diámetro medio D del porcentaje de partículas indicado xx, D_{xx}) $D_{95} < 10 \mu\text{m}$, D_{50} 2-6 μm , $D_{10} < 1,5 \mu\text{m}$.

Como es conocido en la técnica, todas las etapas de proceso se llevan a cabo mediante medios de alimentación, traslado y recolección, tales como tolvas, líneas de alimentación, tuberías, válvulas, bombas, sensores de peso, de temperatura, de presión, de potencia y composición de flujo, estado de filtros, molinos, etc., dependiendo

5 de la operación concreta realizada en cada etapa del proceso de la invención.

Tal como se ha indicado, todas las etapas de proceso están controladas mediante un sistema de control IIoT que permite, además de lo indicado para cada etapa de proceso, el control de las materias primas desde la entrada a la planta, durante el procesado y la composición del producto LiFePO_4/C en el tránsito hasta su destino, mejora la eficacia

10 en la operación de llegada de los precursores, en cada operación verifica los parámetros, recoge datos y ajusta los valores de acuerdo con el protocolo establecido y, si es necesario, establece una alarma. Así, el producto final conlleva asociado todo su ciclo de vida y certificado de calidad hasta su destino.

Así, en un segundo aspecto, la invención proporciona un sistema para la realización del proceso de la invención donde, para cada etapa del proceso antes descrito, un módulo de control asociado a correspondientes elementos de detección físicos define y controla los parámetros de entrada y salida de los datos recogidos por dichos elementos de detección y los envía a una estación de procesado de datos asociada a cada etapa de proceso, estando todas las estaciones de datos asociadas a una estación maestra

15 susceptible de tomar decisiones y dar respuestas acordes al estado de cada etapa de proceso, valorando la necesidad de modificar, restablecer o dar respuesta a determinados eventos, todo ello mediante protocolos de comunicación estándar de la industria, incluyendo métodos de conectividad que usan frecuencias en la banda ISM de 4,33GHz, 5GHz y 2,4Ghz.

20

25 **Ejemplos**

La invención se ilustra ahora en base a un ejemplo de realización de la misma para una línea de producción de 5.000 toneladas por año (T/a) de LiFePO_4/C

Etapas i. Desmagnetización de precursores primarios, secundarios y excipientes

Los precursores primarios FePO_4 4.000 T, Li_2CO_3 900 T, isomaltosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 300 T y

30 5 T de nanopartículas de citocromo (Cu/Fe) inmovilizadas o nanopartículas de glucosa deshidrogenasa (GDH) inmovilizadas o BCP (PEO-b-PBT)/ MnSO_4 2.500 T/2.500 T se desmagnetizan en un desmagnetizador de hierro rotativo de polvo seco (Acero

inoxidable SUS304; Fuerza magnética de varilla magnética 12000 GS), incluyendo el desmagnetizador un sensor de medida del campo magnético y estando asociado el desmagnetizador a un módulo de control correspondiente. Los componentes, una vez desmagnetizados, se almacenan en silos correspondientes.

5 *Etapa ii. Alimentación de precursores primarios, secundarios y excipientes*

A continuación, los distintos componentes se alimentan bajo atmósfera controlada, en forma de polvo, a un dispersor, reuniéndose en el vaso contenedor del dispersor y mezclándose mediante un flujo continuo de agua purificada (500 l/min), estando dotado el dispersor de sensores de peso, medida y registro de temperatura, reguladores de flujo
 10 de agua y presión, estando asociado el dispersor a un módulo de control correspondiente que controla la temperatura (que cambia con la fricción de las partículas), la capacidad del vaso, el tiempo de dispersión (60-90 min) y la velocidad de dispersión que consigue la homogeneidad del lodo ajustando los valores iniciales (1000-1500 rpm), para una superficie de partícula y viscosidad deseada, bombeándose los
 15 lodos hacia la siguiente operación de molienda.

El sistema IIoT facilita en esta operación el ajuste de los flujos de entrada de los componentes y de agua purificada desde los silos y un depósito de agua purificada al dispersor, midiendo las proporciones de pesos de los lodos, su homogeneidad, la temperatura y presión en las distintas fases de la operación de dispersión y las
 20 turbulencias del equipo en cada momento. Igualmente, el Sistema IIoT controla y gestiona los distintos componentes del equipo como bombas de extracción de vapor de agua, gases y polvos, monitorizándolos y controlándolos, ejecutando los procedimientos de alerta establecidos y que ayudan en la toma de decisiones, mejorando el rendimiento, la eficacia y la seguridad de la operación así como la calidad del lodo que pasa a las
 25 operaciones de molienda.

Etapa iii. Trituración mecánica del lodo resultante

Los lodos resultantes de la dispersión se someten a sucesivas fases de molienda donde los componentes son triturados mecánicamente para obtener partículas con un tamaño micrométrico y una molienda final ultrafina y uniforme, que facilita la calidad de las
 30 partículas del lodo producto en la posterior operación de sinterización y la finalización del producto de acuerdo con las propiedades electroquímicas que se necesitan para los cátodos de las baterías LFP.

La molienda de los componentes se lleva a cabo en dos fases. La primera fase o molienda gruesa se produce en un circuito retroalimentado de tres tanques de molienda, agitación y mezclado, con camisa calefactora y circuito de refrigeración a temperatura constante, hasta obtener partículas de tamaño 1-10 μm . Los lodos clasificados de acuerdo con su tamaño y procedentes de la etapa de dispersión son bombeados, pulverizados y proyectados para su mezcla cíclica. Posteriormente, cuando las partículas alcanzan el tamaño establecido, correspondientes bombas de extracción son las responsables de transportar los lodos hacia el circuito de la segunda fase o molienda fina. La segunda fase o molienda fina se realiza también de forma cíclica para obtener un tamaño de partícula de 0,8-1,8 μm . Los lodos producto de esta molienda son desmagnetizados de forma similar a la etapa i) y bombeados para la operación de secado por aspersión.

El Sistema IIoT, mediante un módulo de control asociado a la etapa de molienda, controla y gestiona los flujos de lodos pulverizados a los molinos, los estados de boquillas, el balanceo de material de molienda en molinos, la frecuencia de vibración en separación de partículas y la velocidad de agitación, el reciclado de partículas en suspensión, el control de presión y dirección de bombeo en las distintas válvulas, el flujo, la presión de los distintos circuitos, los termostatos y temperaturas, tamaño de partículas, velocidad de agitación, control de desbordamiento, emisión de partículas o la emisión de ruido como parámetros más importantes. Finalizada la operación de molienda fina, el sistema de IIoT controla y gestiona la desmagnetización de los lodos y el estado superficial de las partículas antes de la entrada a la operación de secado por aspersión. Con el paso de los lodos finos por un desmagnetizador rotativo, a la temperatura adecuada, éstos pierden las propiedades magnéticas adquiridas durante la molienda. Además, el sistema IIoT garantiza que el mantenimiento o la suspensión de cualquier componente del equipo no va a afectar al proceso de producción y por lo tanto se asegura una producción continua, más eficiente sin tiempo de inactividad.

Etapas iv. Secado por aspersión

El secado por aspersión es la técnica utilizada para secar los lodos procedentes de la molienda fina, una vez desmagnetizados. La aspersión consigue desaglomerar las partículas y mejorar la operación de sinterización. Los lodos finos desmagnetizados son bombeados a través de bombas de diafragma hacia una torre de secado o cisterna (Capacidad de evaporación 200 kg/h, soporte de lecho fluidizado, motor de alto par con

doble eje de extensión. Material Acero SUS304) para su dispersión, su secado y el transporte de las partículas ya secas hacia los reactores donde se produce la operación de sinterización. La dispersión de lodos en la torre de secado se lleva a cabo mediante bombas peristálticas que pulverizan los lodos entrantes. El aire caliente comprimido para el secado se produce en un intercambiador de calor (calor vapor recuperado) y entra en la cisterna, en sentido inverso a los lodos. La etapa de secado por aspersión elimina la humedad de los lodos, generando un polvo seco, con las partículas resultantes de la molienda con tamaño, estructura superficial y grado de humedad establecido, ajustado y gestionado por el Sistema IloT. Para ello, esta etapa de secado lleva asociado un módulo de control que gestiona y optimiza, en cada momento, la capacidad y calidad de evaporación deseada para el proceso, la velocidad de entrada de los lodos, de aire caliente y de los polvos en suspensión dentro de la torre de secado; la presión de reducción de los polvos entrantes y aire comprimido; la temperatura de los polvos de salida, el estado de las boquillas, la circulación de los polvos dentro de la torre, su contacto con el aire caliente y el nivel de desmagnetización final del proceso de secado por aspersión. Finalizada la operación de secado por aspersión, los polvos secos, sueltos y desmagnetizados están preparados para la operación de sinterización.

Etapas v. Sinterización

El proceso de sinterización es un proceso cíclico que se ejecuta hasta obtener gránulos completos de LiFePO_4/C . Esta operación consiste en el calentamiento de los polvos secos en hornos rotatorios de rodillos para la sinterización continua, de dos hilos, ambos siempre con atmósfera inerte controlada, a una temperatura en torno al 75% de la de fusión de los polvos. Cuando se produce la sinterización, los polvos procedentes del secado por aspersión forman una estructura de partícula unida, sin fusión, cubierta de una capa superficial que los integra como nuevas partículas de LiFePO_4/C . Se obtiene así un prensado en moldes de polvos metálicos de LiFePO_4/C . La operación de sinterización se realiza, en paralelo, sobre hornos rotatorios de bolas continuos, con tres cámaras o atmósferas:

- cámara de purga o precámara de excipientes: los polvos se precalientan, durante un tiempo entre 4-6 horas, eliminándose los aglutinantes. El contacto entre partículas crece apareciendo los primeros puentes o cuellos entre las partículas;
- cámara de alta temperatura: se produce la unión de las partículas de compactado por difusión en estado sólido. A una temperatura constante de 750

- °C, durante un tiempo de 8-10 horas. En esta etapa se definen las estructuras para obtener densidad superficial y las propiedades de un compacto sinterizado. Durante esta fase, los cuellos inter-partícula crecen de forma que las partículas pierden su individualidad, crecen de tamaño y se forma una red de poros conectados con la superficie;
- 5
- cámara de enfriamiento: se hace descender la temperatura del producto ya sinterizado terminando de formarse la estructura de las partículas. El tiempo de enfriamiento es de 6 a 8 horas. El objetivo de los equipos de la operación sinterización es producir partículas de LiFePO_4/C con una estructura de tamaño
- 10
- definido y controlado por el sistema IIoT, que establece estas propiedades de acuerdo con las necesidades del material catódico.

El sistema IIoT controla, gestiona y optimiza la capacidad de sinterización de la operación. Para ello, esta etapa de sinterización está asociada a un módulo de control que controla y gestiona, a lo largo de toda la operación, las temperaturas de cada

15

cámara y de los productos de salida de cada una de ellas; el estado inerte en cada cámara; la presión de entrada del gas inerte; la velocidad de entrada de los polvos en cada cámara; el tiempo de estancia de las partículas en cada cámara, el estado y la evolución de formación de los gránulos de LiFePO_4/C a través de las distintas cámaras.

Etapas vi. Tamizado y molienda

- 20
- Los polvos de LiFePO_4/C procedentes de la sinterización son tamizados, triturados y moldeados en seco, bajo atmósfera inerte. Un molino de chorro de aire, de lecho fluidizado en línea, muele los polvos hasta que alcanzan tamaño ultrafino deseado (1-12 μm) y una estructura metalográfica de las partículas adecuada a la exigida para la producción de un material activo de cátodos. Un tanque de almacenamiento recoge las
- 25
- partículas del tamaño final que pasarán al proceso de mezcla por lotes. Aquellas partículas que no tienen el tamaño adecuado y/o la estructura deseada se retroalimentan al molino de chorro.

El equipo de tamizado y molienda cuenta con interruptores, válvulas de seguridad y de respiración adecuadas y gestionadas por el Sistema IIoT, que controla en cada

30

momento, mediante una unidad de control asociada a esta etapa, los parámetros de tamizado y molienda de las partículas de LiFePO_4/C , tales como la temperatura, el caudal de polvo, la presión del chorro de aire, el tamaño y la estructura superficial de las

partículas, los flujos de salida de los polvos, el peso y la condición de los polvos, así como el estado de los componentes del equipo y la atmósfera de trabajo.

Etapa vii. Mezclado bajo atmósfera inerte hasta lograr el grado de homogeneidad y pureza deseados, desmagnetización y tamizado final

- 5 El polvo de LiFePO_4/C (4-4,5 % de Li; 34-36% de Fe; 19-21% de P; $1,3 \pm 0,2$ % de C; $\text{Cu} < 0,005\%$ / $\text{Mn} < 0,005\%$; H_2O (ppm) ≤ 1.000 , 1-12 μm) es bombeado a un mezclador horizontal por lotes en cubetas, bajo atmósfera Inerte, y mezclado hasta lograr el grado de homogeneidad y pureza para el producto que se requiere para ser utilizado como material catódico de las celdas de baterías secundarias y definido en el sistema IIoT. El
- 10 mezclado por lotes conserva la calidad de la forma, la homogeneidad, el estado de las partículas y su distribución eficiente.

El producto resultante pasa, en flujo continuo y bajo atmósfera con control de humedad, a una última etapa de desmagnetización. Se elimina todo flujo magnético residual que interfiere en las propiedades electroquímicas del LiFePO_4/C como material catódico.

- 15 Finalmente, los polvos de LiFePO_4/C se someten a un cribado final para con cribas vibratorias de ultrasonido, eliminando las partículas con un tamaño superior al establecido en la Ficha de calidad del producto $D_{95} < 10 \mu\text{m}$, D_{50} 2-6 μm , $D_{10} < 1,5 \mu\text{m}$ y que está registrado y gestionado en el sistema IIoT.

- El sistema IIoT, mediante un controlador asociado a esta etapa, controla y gestiona, en
- 20 cada momento, el estado y la evolución de la operación de mezclado en cada una de las cubetas, controla y gestiona la granularidad y homogeneidad del producto, el estado de seguridad y la atmósfera de trabajo, la presión de entrada del gas inerte y el estado del equipo, así como la desmagnetización y el tamizado final, adecuando parámetros como dimensión, amplitud, frecuencia de vibración en relación con la densidad, tamaño
- 25 y estructura de las partículas y el estado de los componentes del equipo.

REIVINDICACIONES

1. Proceso industrial de producción de fosfato de hierro-litio a partir de fosfato de hierro (FePO_4) y carbonato de litio (Li_2CO_3), como precursores primarios, nanopartículas de carbohidratos naturales seleccionados entre isomaltosa, galactosa, sacarosa, fructosa
 - 5 o glucosa, como precursores secundarios o aditivos dopantes de carbono, así como un excipiente seleccionado de entre nanopartículas de citocromo (Cu/Fe) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa oxidasa (GOx) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa deshidrogenasa (GDH) inmovilizadas o nanopartículas de copolímero de bloque óxido de polietileno-tereftalato de polibutileno (PEO-b-PBT), nanofibras de carbono (CNF),
 - 10 sulfato de manganeso (MnSO_4) o combinaciones de las mismas, consistiendo el proceso en las siguientes etapas:
- i. Pretratamiento de desmagnetización de los precursores primarios, de los precursores secundarios y de los excipientes;
 - ii. Alimentación de los precursores primarios, secundarios y excipientes en forma
 - 15 de polvo a un equipo de dispersión junto con un flujo continuo de agua purificada para obtener un lodo de partículas homogeneizadas, manteniéndose la temperatura entre 60 °C y 70 °C para evitar su degradación, durante 60-90 minutos, a 1.000-1.500 rpm; controlándose esta etapa de alimentación mediante un sistema IIoT que ajusta los flujos de entrada de los precursores y de agua purificada al dispersor, mide las proporciones de pesos de los lodos, su
 - 20 homogeneidad, la temperatura y presión y las turbulencias del equipo en cada momento;
 - iii. Trituración mecánica del lodo resultante en dos fases de molienda sucesivas: molienda gruesa para obtener un tamaño de partícula de 1-10 μm y molienda
 - 25 fina para obtener un tamaño de partícula de 100-200 nm; controlándose la etapa de trituración mediante un sistema IIoT que gestiona los flujos de lodos pulverizados, estados de los equipos de triturado, balanceo de material de molienda o el tamaño de partícula;
 - iv. Desmagnetización, secado por aspersión de los lodos finos y desmagnetización;
 - 30 controlándose esta etapa mediante un sistema IIoT que gestiona y optimiza en cada momento, la capacidad y calidad de evaporación deseada, la velocidad de entrada de los lodos, de aire caliente y de los polvos en suspensión y el nivel de desmagnetización final del proceso de secado por aspersión;

- v. Sinterización mediante un primer calentamiento durante 4-6 horas, eliminándose los excipientes y apareciendo los primeros puentes o cuellos entre partículas, un segundo calentamiento a 750 °C durante 8-10 horas, produciéndose la unión de las partículas de compactado por difusión en estado sólido, los cuellos inter-partícula crecen de forma que las partículas pierden su individualidad y forman una red de poros conectados, y finalmente un enfriamiento durante 6-8 horas; controlándose esta etapa mediante un sistema IIoT que gestiona las temperaturas, el tiempo de permanencia de las partículas a cada temperatura, el estado y la evolución de formación de los gránulos de LiFePO₄/C.
- vi. Tamizado y molienda a un tamaño de 1-12 µm mediante un equipo de molienda que cuenta con interruptores, válvulas de seguridad y respiración adecuadas y gestionadas por un sistema IIoT que controla, en cada momento, los parámetros de molienda, la temperatura, el caudal de polvo, el tamaño y la estructura superficial de las partículas; así como el estado de los componentes del equipo.
- vii. Mezclado bajo atmósfera inerte hasta lograr el grado de homogeneidad y pureza deseados, tratamiento magnético y tamizado final; controlándose esta etapa mediante un sistema IIoT que gestiona, en cada momento, el estado y la evolución de la operación de mezclado, la granularidad, homogeneidad y magnetización del producto y el estado del equipo.
2. Proceso industrial de producción de fosfato de hierro-litio según la reivindicación 1, caracterizado porque los precursores primarios, secundarios y excipientes se alimentan en la etapa ii) del proceso antes descrito en las siguientes proporciones, con respecto al peso:

	% en peso	Tamaño
Precursores primarios:		
• FePO ₄	74-75	
• Li ₂ CO ₃	17-18	
Precursores secundarios:		
• nanopartículas de isomaltosa, galactosa, sacarosa, fructosa o glucosa	6 - 7	
Excipientes:	0,5 - 1	50-200 nm

• nanopartículas de citocromo (Cu/Fe) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa oxidasa (GOx) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa deshidrogenasa (GDH) inmovilizadas, • nanopartículas PEO-b-PBT (BCP), nanofibras CNF, MnSO_4 o sus combinaciones		10-100 nm
---	--	-----------

3. Proceso industrial de producción de fosfato de hierro-litio según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el precursor secundario empleado consiste en nanopartículas de isomaltosa y el excipiente empleado es una combinación de nanopartículas de citocromo (Cu/Fe) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa oxidasa (GOx) inmovilizadas, nanopartículas de glucosa deshidrogenasa (GDH) inmovilizadas, o de nanopartículas PEO-b-PBT (BCP) y MnSO_4 .

4. Sistema para la realización del proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, para cada etapa del proceso, un módulo de control asociado a correspondientes elementos de detección físicos define y controla los parámetros de entrada y salida de los datos recogidos por dichos elementos de detección y los envía a una estación de procesamiento de datos asociada a cada etapa de proceso, estando todas las estaciones de datos asociadas a una estación maestra susceptible de tomar decisiones y dar respuestas acordes al estado de cada etapa de proceso, valorando la necesidad de modificar, restablecer o dar respuesta a determinados eventos, todo ello mediante protocolos de comunicación estándar de la industria.



- 21 N.º solicitud: 202330296
22 Fecha de presentación de la solicitud: 13.04.2023
32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CHEN, B. et al. Regeneration and performance of LiFePO4 with Li2CO3 and FePO4 as raw materials recovered from spent LiFePO4 batteries. Materials Chemistry and Physics, 14/01/2022, Páginas 1-9. Apartado 2.4 Preparation of LiFePO4	1-4
A	XIN Y-M. et al. A Review on Application of LiFePO4 based composites as electrode materials for Lithium Ion Batteries. International Journal of Electrochemical Science, 30/04/2021. Apartado 4.2.1 The biomass-derived carbon	1-4
A	CN 115692655 A (FOSHAN DYNANONIC TECH CO LTD) 03/02/2023, todo el documento.	1-4

Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica	O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud
--	--

El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 07.02.2024	Examinador B. Aragón Urueña	Página 1/2
---	---------------------------------------	----------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B25/45 (2006.01)

H01M10/0525 (2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP