

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 26 日 (26.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/259638 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 25/45 (2006.01) **C01C 1/26** (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/101733

(22) 国际申请日: 2023 年 6 月 21 日 (21.06.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

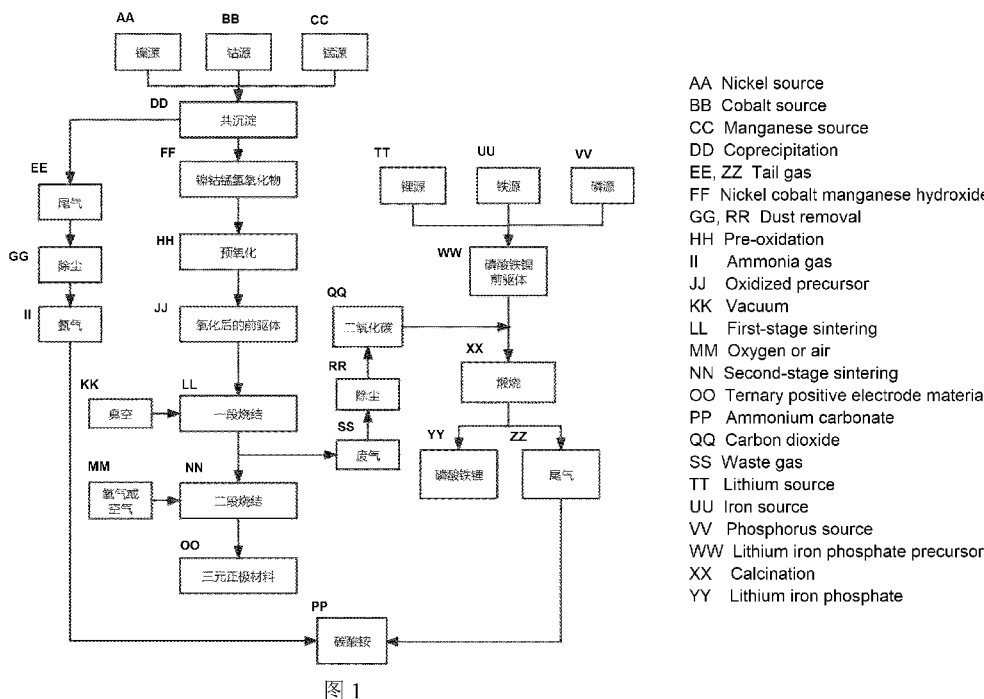
(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING

TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 李爱霞 (LI, Aixia); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。谢英豪 (XIE, Yinghao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。余海军 (YU, Haijun); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(54) Title: METHOD FOR FULL-CHAIN INTEGRATED LOW-CARBON PRODUCTION OF POSITIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法



(57) Abstract: The present disclosure provides a method for full-chain integrated low-carbon production of a positive electrode material. The method comprises the following steps: (1) preparing a ternary precursor by means of a coprecipitation method, collecting first waste gas, and carrying out pre-oxidation treatment on the precursor to obtain an oxidized precursor; (2) mixing the oxidized precursor and lithium carbonate for first-stage sintering, collecting second waste gas, and introducing oxygen-containing gas for second-stage sintering to obtain a ternary positive electrode material; and (3) mixing a phosphorus source, an iron source and a lithium source to

(74) 代理人: 北京远智汇知识产权代理有限公司
(BEIJING YZH IP FIRM); 中国北京市海淀区莲花
池东路39号6层608室, Beijing 100036 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

一 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

obtain a lithium iron phosphate precursor, mixing the lithium iron phosphate precursor with a carbon source, introducing the second waste gas, carrying out calcination treatment to obtain a lithium iron phosphate positive electrode material, and absorbing the second waste gas with a solution of the first waste gas to obtain an ammonium carbonate solution. According to the present disclosure, by changing the oxidation mode of a ternary material, the two preparation processes of the ternary material and a lithium iron phosphate material can cooperate with each other, and separation and recycling of two atmospheres are achieved by controlling conditions so as to achieve the objective of energy saving and carbon reduction.

(57) 摘要: 本公开提供了一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法, 所述方法包括以下步骤: (1)通过共沉淀法制备三元前驱体, 收集第一废气, 对所述前驱体进行预氧化处理得到氧化前驱体; (2)将氧化前驱体和碳酸锂混合进行一段烧结, 收集第二废气, 通入含氧气体进行二段烧结, 得到三元正极材料; (3)将磷源、铁源和锂源混合得到磷酸铁锂前驱体, 将磷酸铁锂前驱体和碳源混合, 通入第二废气, 进行煅烧处理, 得到磷酸铁锂正极材料, 第二废气用第一废气溶液吸收得到碳酸铵溶液。本公开通过改变三元材料的氧化方式, 能够使得三元材料和磷酸铁锂材料的两种制备工艺相互协同, 通过控制条件实现了两种气氛的分离和回用, 从而达到节能降碳的目的。

一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法

技术领域

本公开属于锂离子电池技术领域，涉及一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法。

背景技术

随着化石能源的日益枯竭，新能源发展势在必行。锂离子电池因其具有的高密度、良好稳定性和环境友好的特点得到人们的广泛关注，尤其是在新能源汽车领域，锂离子电池的开发研究十分重要，其核心在于锂离子电池正极材料的研究。

层状镍钴锰三元正极材料，结合了镍酸锂、钴酸锂和锰酸锂三者的优点，具有稳定的结构、高的容量和良好的循环稳定性，是一种十分具有发展前景的正极材料。

CN104393278A 公开了一种镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法，通过共沉淀的法制得氢氧化镍钴锰沉淀，随后洗涤抽滤干燥得到前驱体，再将其与碳酸锂混合，置于高温炉中烧结得到镍钴锰三元正极材料。

CN108128814A 公开了一种三元正极材料前驱体的制备方法，通过针对性调整共沉淀反应过程中反应物的添加时间、添加量和反应条件，使制备得到的三元正极材料前驱体颗粒大小更均匀，粒径分布更窄。

在上述方案的共沉淀法合成过程中，通常采用氨水作为络合剂，会产生氨气的逸散。此外，在烧结过程中多采用碳酸锂为原料，会产生大量二氧化碳和氧气的混合尾气，通常是除尘后直接排放，难以进行利用，这使得镍钴锰酸锂生产流程碳排放较高，不利于我国双碳目标的达成。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本公开的目的在于提供一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法，本公开通过改变三元材料的氧化方式，能够使得三元材料和磷酸铁锂材料的两种制备工艺相互协同，通过控制条件实现了两种气氛的分离和回用，从而达到节能降碳的目的。

为达到此公开目的，本公开采用以下技术方案：

第一方面，本公开实施例提供了一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 通过共沉淀法制备三元前驱体，收集第一废气，对所述前驱体进行预氧化处理得到氧化前驱体；

(2) 将所述氧化前驱体和碳酸锂混合进行一段烧结处理，收集第二废气，通入含氧气体进行二段烧结处理，得到三元正极材料；

(3) 将磷源、铁源和锂源湿法混合得到磷酸铁锂前驱体，将所述磷酸铁锂前驱体和碳源混合，通入第二废气作为保护气，进行煅烧处理，得到磷酸铁锂正极材料，反应后的第二废气用第一废气的溶液进行吸收得到碳酸铵溶液。

本公开实施例所述预氧化工艺，可使得 Li/Ni 混排降低，提高材料循环稳定性。若采用无氧煅烧，则三元前驱体中 Ni^{2+} 仍处于+2 价，+2 价的 Ni^{2+} 会与进入晶格的 Li^+ 发生镍锂混排，而镍锂混排是不可逆的，会导致材料的缺陷较多，稳定性较差，本公开实施例在二段烧结加入氧气，减少高温下出现锂镍混排，保证正极材料性能。采用两段不同气氛烧结合成镍钴锰酸锂，第一段烧结为真空烧结，可以收集到纯净的二氧化碳，并且若二段烧结通入氧气，所得尾气也为

较纯净的氧气，可直接回用至二段烧结过程，节约成本。二氧化碳回用至磷酸铁锂合成，使得磷酸铁锂合成过程中无需加入其他惰性气体，降低成本，利用了三元生成过程中产生的氨气，能够吸收二氧化碳，降碳减排。

在一个实施例中，步骤（1）所述第一废气包括氨气。

在一个实施例中，步骤（1）所述预氧化处理包括将三元前驱体和强氧化物混合。

在一个实施例中，所述强氧化物包括臭氧和/或高氯酸锂。

在一个实施例中，所述强氧化物为臭氧，将臭氧通入反应容器，控制反应容器内臭氧质量占总气体质量的 5~10%，例如：5%、6%、7%、8%、9%或 10% 等。

所述臭氧和三元前驱体的反应方程式如下：



在一个实施例中，所述强氧化物为高氯酸锂，将高氯酸锂与三元前驱体混合，高氯酸锂与三元前驱体中金属元素总摩尔比为 0.5~0.6:1，例如：0.5:1、0.52:1、0.55:1、0.58:1 或 0.6:1 等。

所述高氯酸锂和三元前驱体的反应方程式如下：



在一个实施例中，步骤（1）所述预氧化处理的温度为 80~120℃，例如：80℃、90℃、100℃、110℃或 120℃等。

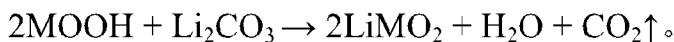
在一个实施例中，所述预氧化处理的时间为 1~3h，例如：1 h、1.5 h、2 h、2.5 h 或 3 h 等。

本公开实施例所述预氧化过程使得三元正极前驱体氧化，降低烧结过程中氧气使用，降低成本以及二氧化碳的分离难度，更有利于收集纯净的二氧化碳

和氧气，有利于氧气的回用。

在一个实施例中，步骤（2）所述氧化前驱体和碳酸锂的摩尔比为 1.01~1.05:1，例如：1.01:1、1.02:1、1.03:1、1.04:1 或 1.05:1 等。

所述氧化前驱体和碳酸锂的反应方程式如下：



在一个实施例中，所述一段烧结包括一步烧结和第二步烧结。

在一个实施例中，所述一步烧结的温度为 400~500℃，例如：400℃、420℃、450℃、480℃或 500℃等。

在一个实施例中，所述一步烧结的时间为 2~5h，例如：2 h、2.5 h、3 h、4 h 或 5 h 等。

在一个实施例中，所述第二步烧结的温度为 800~1100℃，例如：800℃、850℃、900℃、1000℃或 1100℃等。

在一个实施例中，所述第二步烧结的时间为 2~5h，例如：2 h、2.5 h、3 h、4 h 或 5 h 等。

在一个实施例中，步骤（2）所述二段烧结的温度为 800~1100℃，例如：800℃、850℃、900℃、1000℃或 1100℃等。

在一个实施例中，所述二段烧结的时间为 3~10h，例如：3h、4 h、6 h、8h 或 10h 等。

在一个实施例中，所述第一废气和第二废气收集后进行除尘处理，分别得到氨气和二氧化碳。

在一个实施例中，所述含氧气体包括氧气或氧气空气混合气。

在一个实施例中，所述氧气空气混合气中空气与氧气的体积比为 1:(1~4)，例如：1:1、1:2、1:3 或 1:4 等。

在一个实施例中，所述含氧气体的流速为 30~50mL/min，例如：30 mL/min、35 mL/min、40 mL/min、45 mL/min 或 50 mL/min 等。

在一个实施例中，步骤（3）所述磷源包括磷酸、磷酸氢二锂或磷酸锂中的任意一种或至少两种的组合。

在一个实施例中，所述铁源包括三氧化二铁、四氧化三铁、氧化亚铁、氢氧化铁、磷酸铁或草酸亚铁中的任意一种或至少两种的组合。

在一个实施例中，所述锂源包括磷酸锂、氢氧化锂或磷酸二氢锂中的任意一种或至少两种的组合。

在一个实施例中，步骤（3）所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、柠檬酸、聚乙二醇、环糊精、聚乙烯醇、酚醛树脂、聚丙烯腈、淀粉或纤维素中的任意一种或至少两种的组合。

在一个实施例中，所述碳源和磷酸铁锂前驱体的质量比为 5~15:100，例如：5:100、8:100、10:100、12:100 或 15:100 等。

在一个实施例中，步骤（3）所述煅烧处理的温度为 600~750℃，例如：600℃、620℃、650℃、700℃或 750℃等。

在一个实施例中，所述煅烧处理的时间为 6~12h，例如：6 h、7 h、8 h、10 h 或 12 h 等。

相对于相关技术，本公开具有以下有益效果：

本公开结合三元正极材料和磷酸铁锂正极材料两种工艺，本公开通过预氧化、尾气收集等工艺，在降低材料镍锂混排的同时，能够减少烧结过程氧气的使用，可降低这一部分外购液氧的碳排放，本公开所述方法可以直接得到可回用的二氧化碳，减少了混合尾气中二氧化碳分离步骤的碳排放，此外，产生的二氧化碳直接回用至磷酸铁锂生产步骤，减少了磷酸铁锂生产过程中外购惰性

气体的碳排放以及三元正极材料生产过程中产生的碳排放，本公开所述方法可以实现材料制备过程中产生废气的分离、回收和再利用，无需加入其它保护性气体，实现了废气全链条一体化回收利用，达到了降碳减排的标准，实现了节能降碳的目的。

在阅读并理解了附图和详细描述后，可以明白其他方面。

附图说明

附图用来提供对本文技术方案的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本申请的实施例一起用于解释本文的技术方案，并不构成对本文技术方案的限制。

图 1 是本公开实施例 1 所述方法的工艺流程图。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本公开的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本公开，不应视为对本公开的具体限制。

实施例 1

本实施例提供了一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法，所述方法的工艺流程图如图 1 所示，所述方法包括以下步骤：

(1) 配置浓度为 1mol/L 的镍钴锰三元金属硫酸盐，Ni: Co: Mn 摩尔比为 5:2:3，向混合溶液中加入液碱以及氨水进行共沉淀，控制溶液 pH 为 11，温度为 60℃，连续搅拌 8h 后陈化 12h，随后过滤、洗涤得到三元正极材料前驱体，并收集反应过程中的尾气，将前驱体放置于回转窑中，将臭氧气体在常压下通入，控制回转窑内臭氧气体浓度为 6%，100℃下干燥 1.5h 得到氧化后的前驱体；

(2) 将氧化后的前驱体和碳酸锂（碳酸锂与前驱体金属元素总量的摩尔比

值为 1.02: 1) 在真空气氛下进行一段烧结, 以 3°C/min 的升温速率升至 500°C 烧结 3h 随后以 1.5°C/min 的升温速率升至 900°C 并保温 4h, 收集废气。保持温度, 以 35mL/min 的速度通入空气与氧气的混合物进行二段烧结反应, 氧气与空气的体积比为 1:1, 反应时间 6h, 得到三元正极材料;

(3) 分别收集步骤(1)共沉淀的废气和步骤(2)一段烧结的废气, 除尘, 可分别得到氨气混合气和二氧化碳气体, 将氢氧化锂、草酸亚铁、磷酸二氢铵按照摩尔比 1.01: 1: 1 湿法混合、烘干破碎后得到磷酸铁锂前驱体, 将所述磷酸铁锂前驱体与聚乙烯醇按照质量比为 100:5 混合, 通入得到的二氧化碳气体, 使得管式炉中保持二氧化碳气氛, 700°C 煅烧 8h, 得到磷酸铁锂正极材料, 将收集的氨气溶于水, 吸收管式炉反应后的二氧化碳, 得到碳酸铵溶液。

实施例 2

本实施例提供了一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法, 所述方法包括以下步骤:

(1) 配置浓度为 1mol/L 的镍钴锰三元金属硫酸盐, Ni: Co: Mn 摩尔比为 5:2:3, 向混合溶液中加入液碱以及氨水进行共沉淀, 控制溶液 pH 为 11, 温度为 60°C, 连续搅拌 8h 后陈化 12h, 随后过滤、洗涤得到三元正极材料前驱体, 并收集反应过程中的尾气, 将前驱体放置于回转窑中, 将前驱体与高氯酸锂按照高氯酸锂与前驱体中金属元素总摩尔比为 0.52: 1 混合, 放入 120°C 的干燥箱中干燥 3h, 得到氧化后的前驱体;

(2) 将氧化后的前驱体和碳酸锂(碳酸锂与前驱体金属元素总量的摩尔比值为 1.02: 1) 在真空气氛下进行一段烧结, 以 3°C/min 的升温速率升至 450°C 烧结 3h 随后以 1.5°C/min 的升温速率升至 950°C 并保温 3h, 收集废气, 保持温

度，通入氧气进行二段烧结反应，氧气流量为 40ml/min，反应时间 6h，得到三元正极材料；

(3) 分别收集步骤(1)共沉淀的废气和步骤(2)一段烧结的废气，除尘，可分别得到氨气混合气和二氧化碳气体，将氢氧化锂、草酸亚铁、磷酸二氢铵按照摩尔比 1.02: 1: 1 湿法混合、烘干破碎后得到磷酸铁锂前驱体，将所述磷酸铁锂前驱体与葡萄糖按照质量比为 100:10 混合，通入得到的二氧化碳气体，使得管式炉中保持二氧化碳气氛，600℃煅烧 8h，得到磷酸铁锂正极材料，将收集的氨气溶于水中，吸收管式炉反应后的二氧化碳，得到碳酸铵溶液。

实施例 3

本实施例提供了一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 配置浓度为 1mol/L 的镍钴锰三元金属硫酸盐，Ni: Co: Mn 摩尔比为 8:1:1，向混合溶液中加入液碱以及氨水进行共沉淀，控制溶液 pH 为 11，温度为 60℃，连续搅拌 8h 后陈化 12h，随后过滤、洗涤得到三元正极材料前驱体，并收集反应过程中的尾气，将前驱体放置于回转窑中，将臭氧气体在常压下通入，控制回转窑内臭氧气体浓度为 6%，100℃下干燥 1.5h 得到氧化后的前驱体；

(2) 将氧化后的前驱体和碳酸锂（碳酸锂与前驱体金属元素总量的摩尔比值为 1.02: 1）在真空气氛下进行一段烧结，以 3℃/min 的升温速率升至 500℃烧结 3h 随后以 1.5℃/min 的升温速率升至 1100℃并保温 2h，收集废气，保持温度，通入氧气充满反应釜后进行二段烧结反应，氧气通入速率为 50mL/min，反应时间 8h，得到三元正极材料；

(3) 分别收集步骤(1)共沉淀的废气和步骤(2)一段烧结的废气，除尘，

可分别得到氨气混合气和二氧化碳气体，将氢氧化锂、草酸亚铁、磷酸二氢铵按照摩尔比 1.03: 1: 1 湿法混合、烘干破碎后得到磷酸铁锂前驱体，将所述磷酸铁锂前驱体与柠檬酸按照质量比为 100:15 混合，通入得到的二氧化碳气体，使得管式炉中保持二氧化碳气氛，750°C煅烧 8h，得到磷酸铁锂正极材料，将收集的氨气溶于水中，吸收管式炉反应后的二氧化碳，得到碳酸铵溶液。

对比例 1

本对比例提供了一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 配置浓度为 1mol/L 的镍钴锰三元金属硫酸盐，Ni: Co: Mn 摩尔比为 5:2:3，向混合溶液中加入液碱以及氨水进行共沉淀，控制溶液 pH 为 11，温度为 60°C，连续搅拌 8h 后陈化 12h，随后过滤、洗涤、干燥得到三元正极材料前驱体，并收集反应过程中的尾气；

(2) 将前驱体和碳酸锂(碳酸锂与前驱体金属元素总量的摩尔比值为 1.02: 1) 混合在氧气气氛下煅烧，氧气流速为 40mL/min，收集废气，分别对步骤(1)和步骤(2)得到的气体进行除尘处理分别得到二氧化碳氧气混合气体和氨气混合气，对二氧化碳氧气混合气进行分离处理，得到纯净二氧化碳气体；

(3) 将氢氧化锂、草酸亚铁、磷酸二氢铵按照摩尔比 1.01: 1: 1 湿法混合、烘干破碎后得到磷酸铁锂前驱体，通入得到的二氧化碳气体，使得管式炉中保持二氧化碳气氛，700°C煅烧 8h，得到磷酸铁锂正极材料，将收集的氨气溶于水中，吸收管式炉反应后的二氧化碳，得到碳酸铵溶液。

对比例 2

本对比例与实施例 3 的区别仅在于在未进行预氧化且在一段烧结过程中通

入氧气。

由实施例 1-3 和对比例 1 对比可以看出，本公开预先对前驱体预氧化相较于未进行预氧化减少了二氧化碳的分离除杂步骤，明显降低了成本。

根据 CN114067922A 的碳计算方式，计算得到实施例 1 的单位产品碳排放为 7.15 kgCO_{2e}，实施例 2 的单位产品碳排放为 7.64 kgCO_{2e}，实施例 3 的单位产品碳排放为 7.48 kgCO_{2e}，对比例 1 的单位产品碳排放为 10.35 kgCO_{2e}，对比例 2 的单位产品碳排放为 10.96 kgCO_{2e}。

由实施例 1-3 和对比例 1-2 对比可以看出，在生成三元正极材料的过程中，本公开方法能够显著减少单位产品碳排放。

本公开采用两段不同气氛烧结合成镍钴锰酸锂，分别可以得到纯净的二氧化碳可以用于后续磷酸铁锂合成，无需在磷酸铁锂的制备过程中加入保护气，降低成本，反应过程中生成的所有废气均可以进行回收，实现了降碳减排。

权 利 要 求 书

1、一种全链条一体化低碳生产正极材料的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 通过共沉淀法制备三元前驱体，收集第一废气，对所述前驱体进行预氧化处理得到氧化前驱体；

(2) 将所述氧化前驱体和碳酸锂混合进行一段烧结处理，收集第二废气，通入含氧气体进行二段烧结处理，得到三元正极材料；

(3) 将磷源、铁源和锂源湿法混合得到磷酸铁锂前驱体，将所述磷酸铁锂前驱体和碳源混合，通入第二废气作为保护气，进行煅烧处理，得到磷酸铁锂正极材料，反应后的第二废气用第一废气的溶液进行吸收得到碳酸铵溶液。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中，步骤 (1) 所述第一废气包括氨气。

3、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，步骤 (1) 所述预氧化处理包括将三元前驱体和强氧化物混合；

可选地，所述强氧化物包括臭氧和/或高氯酸锂。

4、如权利要求 3 所述的方法，其中，所述强氧化物为臭氧，将臭氧通入反应容器，控制反应容器内臭氧质量占总气体质量的 5~10%。

5、如权利要求 3 所述的方法，其中，所述强氧化物为高氯酸锂，将高氯酸锂与三元前驱体混合，高氯酸锂与三元前驱体中金属元素总摩尔比为 0.5~0.6:1。

6、如权利要求 1-5 任一项所述的方法，其中，步骤 (1) 所述预氧化处理的温度为 80~120°C；

可选地，所述预氧化处理的时间为 1~3h。

7、如权利要求 1-6 任一项所述的方法，其中，步骤 (2) 所述氧化前驱体和碳酸锂的摩尔比为 1.01~1.05:1。

8、如权利要求 1-7 任一项所述的方法，其中，所述一段烧结包括一步烧结和二段烧结；

可选地，所述一步烧结的温度为 400~500℃；

可选地，所述一步烧结的时间为 2~5h；

可选地，所述二步烧结的温度为 800~1100℃；

可选地，所述二步烧结的时间为 2~5h。

9、如权利要求 1-8 任一项所述的方法，其中，所述含氧气体包括氧气或氧气空气混合气；

可选地，所述氧气空气混合气中空气与氧气的体积比为 1:(1~4)；

可选地，所述含氧气体的流速为 30~50mL/min。

10、如权利要求 1-9 任一项所述的方法，其中，步骤（2）所述二段烧结的温度为 800~1100℃；

可选地，所述二段烧结的时间为 3~10h。

11、如权利要求 1-10 任一项所述的方法，其中，所述第一废气和第二废气收集后进行除尘处理，分别得到氨气和二氧化碳。

12、如权利要求 1-11 任一项所述的方法，其中，步骤（3）所述磷源包括磷酸、磷酸氢二锂或磷酸锂中的任意一种或至少两种的组合。

13、如权利要求 12 所述的方法，其中，所述铁源包括三氧化二铁、四氧化三铁、氧化亚铁、氢氧化铁、磷酸铁或草酸亚铁中的任意一种或至少两种的组合。

14、如权利要求 12 所述的方法，其中，所述锂源包括磷酸锂、氢氧化锂或磷酸二氢锂中的任意一种或至少两种的组合。

15、如权利要求 1-14 任一项所述的方法，其中，步骤（3）所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、柠檬酸、聚乙二醇、环糊精、聚乙烯醇、酚醛树脂、聚丙烯腈、淀粉或纤维素中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，所述碳源和磷酸铁锂前驱体的质量比为 5~15:100。

16、如权利要求 1-15 任一项所述的方法，其中，步骤（3）所述煅烧处理的温度为 600~750℃；

可选地，所述煅烧处理的时间为 6~12h。

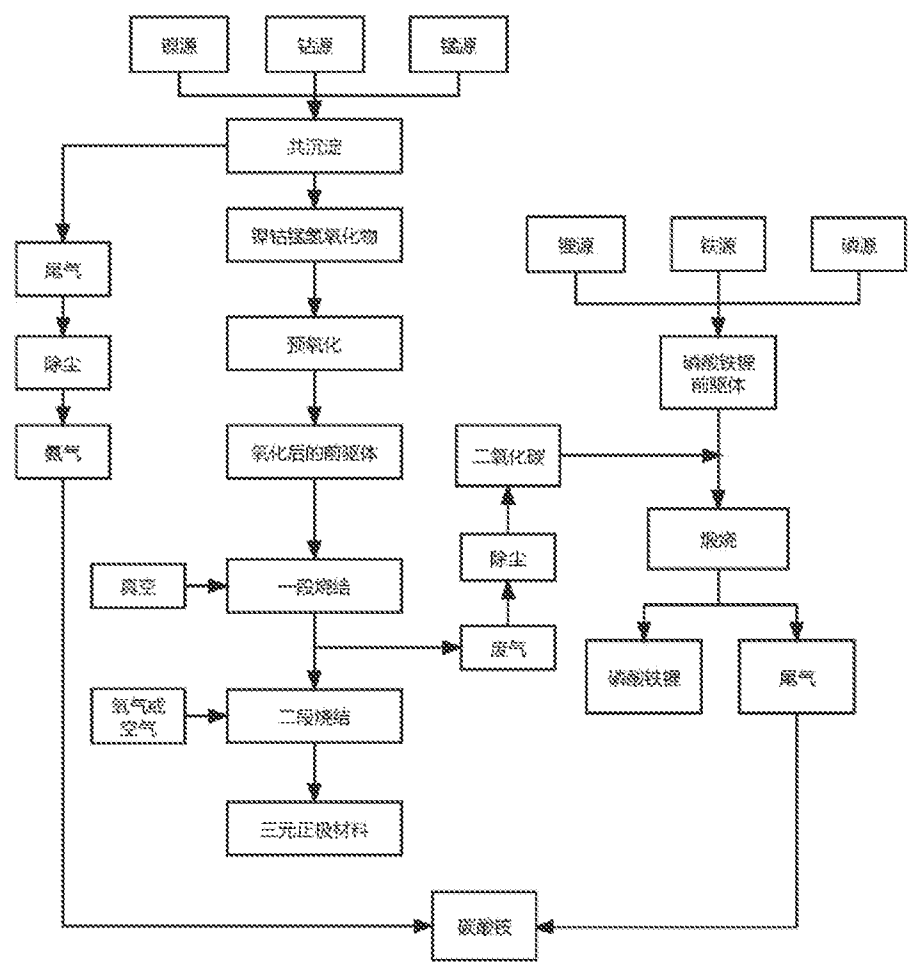


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)i; C01C 1/26(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C01B 25/-, H01M 4/-, C01C 1/-, H01M 10/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, VEN, CNTXT, CNKI, WEB OF SCIENCE: 三元, 镍钴锰, NCM, 碳酸锂, Li₂CO₃, 二氧化碳, CO₂, 氨气, NH₃, 保护气, 废气, 尾气, 碳酸铵, 磷酸铁锂, LiFePO₄, 正极材料, 锂源, 碳源, 煅烧, 焙烧, 烧结, ternary, nickel cobalt manganese, lithium carbonate, carbon dioxide, ammonia, protective gas, off-gas, ammonium carbonate, carbonium, lithium iron phosphate, cathode material, lithium source, carbon source, calcination, roasting, sintering

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104393278 A (XINXIANG TIANLI ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 04 March 2015 (2015-03-04) claim 1	1-16
A	CN 103258993 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 21 August 2013 (2013-08-21) entire document	1-16
A	CN 111217347 A (SHENZHEN BTR NANOMETER TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 June 2020 (2020-06-02) entire document	1-16
A	CN 114655997 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 June 2022 (2022-06-24) entire document	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 2024

Date of mailing of the international search report

06 March 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101733

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108365216 A (SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY) 03 August 2018 (2018-08-03) entire document	1-16
A	CN 108242534 A (QINGDAO XIANGZHI ELECTRONIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 July 2018 (2018-07-03) entire document	1-16
A	CN 106025208 A (SUZHOU SICHUANG YUANBO ELECTRONIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 October 2016 (2016-10-12) entire document	1-16
A	US 2023045821 A1 (HUBEI RT ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 16 February 2023 (2023-02-16) entire document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/101733

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104393278	A	04 March 2015	None			
CN	103258993	A	21 August 2013	None			
CN	111217347	A	02 June 2020	None			
CN	114655997	A	24 June 2022	None			
CN	108365216	A	03 August 2018	None			
CN	108242534	A	03 July 2018	None			
CN	106025208	A	12 October 2016	None			
US	2023045821	A1	16 February 2023	JP	2023174462	A	07 December 2023
				KR	20230164547	A	04 December 2023
				EP	4282818	A1	29 November 2023

A. 主题的分类

C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)i; C01C 1/26(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C01B 25/-, H01M 4/-, C01C 1/-, H01M 10/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, VEN, CNTXT, CNKI, WEB OF SCIENCE: 三元, 镍钴锰, NCM, 碳酸锂, Li2CO3, 二氧化碳, CO2, 氨气, NH3, 保护气, 废气, 尾气, 碳酸铵, 磷酸铁锂, LiFePO4, 正极材料, 锂源, 碳源, 煅烧, 焙烧, 烧结, ternary, nickel cobalt manganese, lithium carbonate, carbon dioxide, ammonia, protective gas, off-gas, ammonium carbonate, carbonium, lithium iron phosphate, cathode material, lithium source, carbon source, calcination, roasting, sintering

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104393278 A (新乡市天力能源材料有限公司) 2015年3月4日 (2015 - 03 - 04) 权利要求1	1-16
A	CN 103258993 A (北京化工大学) 2013年8月21日 (2013 - 08 - 21) 全文	1-16
A	CN 111217347 A (深圳市贝特瑞纳米科技有限公司) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 全文	1-16
A	CN 114655997 A (广东邦普循环科技有限公司) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 全文	1-16
A	CN 108365216 A (西南石油大学) 2018年8月3日 (2018 - 08 - 03) 全文	1-16
A	CN 108242534 A (青岛祥智电子技术有限公司) 2018年7月3日 (2018 - 07 - 03) 全文	1-16

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年2月28日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

史卫良

电话号码 (+86) 010-62085011

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 106025208 A (苏州思创源博电子科技有限公司) 2016年10月12日 (2016 - 10 - 12) 全文	1-16
A	US 2023045821 A1 (HUBEI RT ADVANCED MAT CO LTD) 2023年2月16日 (2023 - 02 - 16) 全文	1-16

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/101733

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104393278	A	2015年3月4日	无			
CN	103258993	A	2013年8月21日	无			
CN	111217347	A	2020年6月2日	无			
CN	114655997	A	2022年6月24日	无			
CN	108365216	A	2018年8月3日	无			
CN	108242534	A	2018年7月3日	无			
CN	106025208	A	2016年10月12日	无			
US	2023045821	A1	2023年2月16日	JP	2023174462	A	2023年12月7日
				KR	20230164547	A	2023年12月4日
				EP	4282818	A1	2023年11月29日