

(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 12 日 (12.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/250140 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25B 1/14 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/098284
- (22) 国际申请日: 2023 年 6 月 5 日 (05.06.2023)
- (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)。
- (74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所 (特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY); 中

(54) **Title:** USE OF LITHIUM FERROCYANIDE, ANOLYTE, AND METHOD FOR EXTRACTING LITHIUM FROM SALT LAKE BRINE BY MEANS OF ELECTRICAL DE-INTERCALATION

(54) 发明名称: 亚铁氰酸锂的应用、阳极电解液和盐湖卤水电脱嵌提锂方法

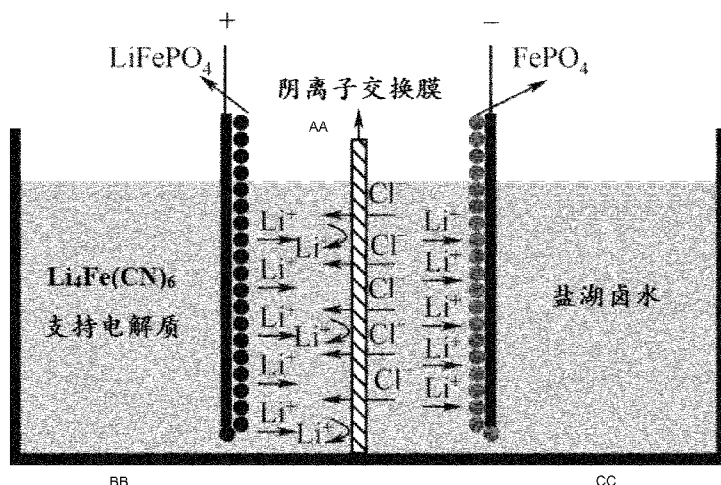


图 1

AA Anion exchange membrane
BB Support electrolyte
CC Salt lake brine

(57) **Abstract:** The present disclosure belongs to the technical field of lithium extraction from brine, and particularly relates to the use of lithium ferrocyanide, an anolyte, and a method for extracting lithium from salt lake brine by means of electrical de-intercalation. The method comprises extracting lithium from salt lake brine by means of electrical de-intercalation by using a salt lake brine electrical de-intercalation lithium extraction device. The salt lake brine electrical de-intercalation lithium extraction device comprises an electrolytic bath, an anion exchange membrane, an anode and a cathode, wherein the anion exchange membrane is arranged in the electrolytic bath to vertically divide the electrolytic bath into a cathode chamber and an anode chamber; the anode is arranged in the anode chamber; and the cathode is arranged in the cathode chamber. A voltage is applied to the cathode and the anode, so as to carry

国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社12层1215-1218室, Beijing 100080 (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:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

out lithium extraction by means of electrical de-intercalation, and an anolyte is added into the anode chamber during the process of lithium extraction by means of electrical de-intercalation. In the present disclosure, by means of adding lithium ferrocyanide into an anode chamber as an anolyte, the intercalation amount of a cathode ion sieve can be guaranteed, such that the lithium de-intercalation capacity of the cathode and the anode is more matched, and the lithium extraction efficiency is improved.

(57) 摘要: 本公开属于卤水提锂技术领域, 具体涉及亚铁氰酸锂的应用、阳极电解液和盐湖卤水电脱嵌提锂方法, 该方法包括采用盐湖卤水电脱嵌提锂装置对盐湖卤水进行电脱嵌提锂, 盐湖卤水电脱嵌提锂装置包括电解槽、阴离子交换膜、阳极和阴极, 阴离子交换膜置于电解槽内将所述电解槽垂直分割成阴极室和阳极室, 阳极置于阳极室内, 阴极置于阴极室内; 对阴极和阳极施加电压进行电脱嵌提锂, 在电脱嵌提锂过程中, 阳极室内加入阳极电解液。本公开通过将亚铁氰酸锂作为阳极电解液加入至阳极室内, 可以保证阴极离子筛的嵌入量, 从而使阴阳极脱嵌锂的容量更匹配, 提高提锂效率。

亚铁氰酸锂的应用、阳极电解液和盐湖卤水电脱嵌提锂方法

技术领域

本公开涉及卤水提锂技术领域，具体而言，涉及亚铁氰酸锂的应用、阳极电解液和盐湖卤水电脱嵌提锂方法。

背景技术

盐湖卤水锂资源的提取和回收方法包括电渗析法、蒸发结晶法、溶剂萃取法、沉淀法、离子交换法和吸附法。其中，吸附法的成本较低、效率较高。但在交换吸附过程中需要酸洗产生二次废物，且吸附剂的渗透性和溶解度较差，严重限制了其工业应用。溶剂萃取法、收率高、操作简便，易于工业放大，但该方法使用大量的有机溶剂，容易导致环境污染和设备腐蚀。传统的锂提取方法存在成本高、能耗高、分离效率低等缺点。电脱嵌是盐湖提锂的一个新的研究方向，是一种绿色高效的盐湖提锂技术。

电化学提锂是根据磷酸铁锂离子电池工作原理发展起来的。具体应用思路是：利用水溶液锂电池脱嵌的反向工作原理，本质上是要将溶液中的锂离子嵌在阴极材料中再进行后续处理，采用对锂离子具有“记忆效应”的脱锂电池正极材料为电极材料，盐湖卤水为阴极电解液，不含镁的支持电解质为阳极电解液，从而组成的一个“富锂态吸附材料 | 支持电解质 | 阴离子膜 | 卤水 | 欠锂态吸附材料”的电化学脱嵌体系。在电解过程中，阴极得电子发生还原反应，使得盐湖卤水中锂离子嵌入阴极材料中，进而实现分离，再通过后续的处理分离操作，最终实现高效提锂的效果。

CN102382984B 公开了一种“摇椅式”电极体系 ($\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$) 进行电脱嵌提锂的方法：电解槽被阴离子选择性交换膜分隔为两个隔室：将 LiFePO_4 电极置于回收溶液 (0.5mol/L NaCl) 中， FePO_4 置于原料液 (含锂卤水) 中。在电场下， LiFePO_4 阳极发生氧化 (脱锂) 反应，阴极发生还原 (嵌锂) 反应。该过程中原料液中的阴离子 (Cl^-) 会跨过中间的阴离子交换膜迁到回收液中。

对于理想的提锂反应来说，阳极脱出一个锂离子的同时阴极也将嵌入一个锂离子，但是在实际反应过程当中，阴极嵌锂过程受卤水的粘度，和溶液中锂离子浓度的影响，导致阴极嵌锂过程较阳极脱锂过程慢，导致了阴阳极脱锂和嵌锂容量的不匹配问题，尤其在增大操作电压时，阴阳极脱嵌锂的速率差异增大。使用 $\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$ 体系进行提锂，因为两种电极需要不断进行电极极性的调换，这就决定了阴阳极涂覆的电极材料需要尽可能保持一致，因而无法通过对电极的改进从而对阴阳极进行容量匹配的

设计。CN115818801A 公开了一种使用 Pb-FePO_4 体系进行电脱嵌提锂，使用 FePO_4 作为阴极， Pb 作为阳极将卤水中的锂进行吸附后，再更换卤水进行锂离子的脱出，可以使阴阳极脱锂和嵌锂的容量更加匹配，但提锂过程需分成嵌锂和脱锂两步进行，使得提锂的过程复杂化，影响提锂的效率。

鉴于此，特提出本公开。

发明内容

本公开的目的包括提供亚铁氰酸锂在制备盐湖卤水电脱嵌提锂中阳极电解液的应用。

本公开的目的包括提供亚铁氰酸锂在制备用于降低湖卤水电脱嵌提锂中阴极和阳极的锂脱嵌速率差的阳极电解液的应用。

本公开的目的还包括提供一种盐湖卤水电脱嵌提锂的阳极电解液。

本公开的目的还包括提供一种盐湖卤水电脱嵌提锂方法。

本公开的目的还包括提供一种盐湖卤水的资源回收方法。

为了实现本公开的上述目的中的至少一个目的，可采用以下技术方案：

第一方面，本公开提供亚铁氰酸锂在制备盐湖卤水电脱嵌提锂中阳极电解液的应用。

第二方面，本公开提供亚铁氰酸锂在制备用于降低湖卤水电脱嵌提锂中阴极和阳极的锂脱嵌速率差的阳极电解液的应用。

在本公开的一些实施方式中，所述亚铁氰酸锂添加至盐湖卤水电脱嵌提锂体系的阳极室内。

在本公开的一些实施方式中，所述阳极电解液中所述亚铁氰酸锂的浓度为 0.05-1 mol/L。

在本公开的一些实施方式中，所述阳极电解液中所述亚铁氰酸锂的浓度为 0.2-0.5 mol/L。

在本公开的一些实施方式中，所述阳极电解液还包括支持电解质。

在本公开的一些实施方式中，所述支持电解质包括氯化锂。

在本公开的一些实施方式中，所述阳极电解液中所述氯化锂的浓度为 40-60mmol/L。

第三方面，本公开提供一种盐湖卤水电脱嵌提锂的阳极电解液，其组分包括亚铁氰酸锂。

在本公开的一些实施方式中，所述阳极电解液中所述亚铁氰酸锂的浓度为 0.05-1 mol/L。

在本公开的一些实施方式中，所述组分还包括支持电解质。

在本公开的一些实施方式中，所述支持电解质包括氯化锂。

在本公开的一些实施方式中，所述阳极电解液中所述氯化锂的浓度为 40-60mmol/L。

第四方面，本公开提供一种盐湖卤水电脱嵌提锂方法，其包括：

采用盐湖卤水电脱嵌提锂装置对盐湖卤水进行电脱嵌提锂，所述盐湖卤水电脱嵌提锂装置包括电解槽、阴离子交换膜、阳极和阴极，所述阴离子交换膜置于所述电解槽内将所述电解槽垂直分割成阴极室和阳极室，所述阳极置于所述阳极室内，所述阴极置于所述阴极室内；

对所述阴极和所述阳极施加电压进行电脱嵌提锂，在电脱嵌提锂过程中，所述阳极室内加入有前述实施方式任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂的阳极电解液。

在本公开的一些实施方式中，所述亚铁氰酸锂在电脱嵌提锂开始前或过程中加入所述阳极室。

在本公开的一些实施方式中，对所述阴极和所述阳极施加的所述电压为 0.4-0.8V。

在本公开的一些实施方式中，所述电脱嵌提锂的时间为 2-6h。

在本公开的一些实施方式中，所述电脱嵌提锂结束后，还包括将所述阴极和所述阳极的位置调换，施加电压，重复上述步骤，直至完成锂由所述阴极室向所述阳极室的富集，形成富锂液。

在本公开的一些实施方式中，所述富锂液中锂的浓度为 3.5-4.1 g/L。

在本公开的一些实施方式中，所述盐湖卤水包括含锂卤水。

在本公开的一些实施方式中，所述盐湖卤水包括硫酸盐型卤水、氯化物型卤水和碳酸盐型卤水中的一种或多种。

在本公开的一些实施方式中，所述阴极包括 FePO_4 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，所述阳极包括 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的至少一种。

第五方面，本公开提供一种盐湖卤水的资源回收方法，其包括如上述实施方式任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法。

与现有技术相比，本公开的有益效果包括：

由于在“摇椅”式电化学提锂体系中，采用 LiFePO_4 - FePO_4 电极体系进行提锂反应， LiFePO_4 的脱锂速率明显快于 FePO_4 的嵌锂速率，阴阳极锂脱嵌速率差距越大，会造成嵌锂和脱锂容量越不匹配的问题，尤其是在处理低浓度的含锂溶液时显得尤为突出。本公开提供了亚铁氰酸锂的一种新应用，通过将亚铁氰酸锂 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作为阳极电解液加入至阳极室内，随着电脱嵌时间的增加，此时阳极室中的 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在通电情况下发生氧化反应， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ，导致阳极锂离子脱出量减少，保证阴极 FePO_4 能充分进行锂的嵌入，

充分保证电极的吸附容量，减少容量不匹配的问题，提高锂的回收率。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本公开的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图1为本公开提供的盐湖卤水电脱嵌提锂方法的工作原理图。

具体实施方式

下面将结合实施例对本公开的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本公开，而不应视为限制本公开的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

在本公开中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

第一方面，本公开提供一种亚铁氰酸锂的新应用，具体来说，本公开提供了亚铁氰酸锂在制备盐湖卤水电脱嵌提锂中阳极电解液的应用。

本公开中，亚铁氰酸锂为市售购买获得，其购买厂家为湖南汉润材料发展有限公司，本公开研究发现将亚铁氰酸锂在湖卤水电脱嵌提锂中作为阳极电解液添加至阳极室内，其能够在电脱嵌过程中发生氧化反应以降低阳极锂离子的脱出量，进而实现降低阴极和阳极的锂脱嵌速率差，同时还可以降低脱锂和嵌锂的容量差。

本公开中，亚铁氰酸锂溶解于阳极室的溶液中形成亚铁氰酸锂溶液。阳极电解液中亚铁氰酸锂的浓度为0.05-1 mol/L，可选地，阳极电解液中亚铁氰酸锂的浓度为0.2-0.5 mol/L。在某些实施方式中，阳极电解液中亚铁氰酸锂的浓度例如可以为0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L、0.5 mol/L、0.6 mol/L、0.7 mol/L、0.8 mol/L、0.9 mol/L、1 mol/L中的任一者或者任意两者之间的范围值。

对此，本申请还提供了一种盐湖卤水电脱嵌提锂的阳极电解液，其组分包括亚铁氰酸锂，阳极电解液中亚铁氰酸锂的浓度为0.05-1 mol/L，在某些实施方式中，阳极电解液中亚铁氰酸锂的浓度例如可以为0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L、0.5

mol/L、0.6 mol/L、0.7 mol/L、0.8 mol/L、0.9 mol/L、1 mol/L 中的任一者或者任意两者之间的范围值。

在某些实施方式中，组分还包括支持电解质，支持电解质包括氯化锂，阳极电解液中氯化锂的浓度为 40-60mmol/L。

本公开对应于上述应用，还提供了一种盐湖卤水电脱嵌提锂方法，其包括如下步骤：
S1、电极体系的形成。

对阳极和阴极进行选择，组成电极体系，用阴离子交换膜将电解槽垂直分割成阴极室和阳极室。

本公开可以适用于多种电极体系，适用的电极体系包括但不限于 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等等，具体来说，阴极包括 FePO_4 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的至少一种，其中 x 表示欠锂态。阳极包括 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的至少一种。本公开中，阴离子交换膜为单价选择性阴离子交换膜，其市售购买获得，购买厂家为苏州晟尔诺科技有限公司。

S2、溶液的加入。

阴极室内加入待提锂的盐湖卤水，阳极室内加入支持电解质和亚铁氰酸锂，亚铁氰酸锂的加入时间点可以在电脱嵌提锂开始前或过程中加入阳极室。

盐湖卤水可以为任意含锂的盐湖卤水，主要针对高镁锂比卤水。盐湖卤水包括但不限于硫酸盐型卤水、氯化物型卤水和碳酸盐型卤水中的一种或多种。在本公开的一些实施方式中，盐湖卤水的成分包括 $0.21\text{-}0.47\text{ g/L Li}^+$ 、 69.3 g/L Na^+ 、 $111.20\text{ g/L Mg}^{2+}$ 、 6.43 g/L K^+ 、 2.99 g/L Ca^{2+} 、 $8.24\text{ g/L SO}_4^{2-}$ 。

支持电解质包括氯化锂，氯化锂的浓度为 40-60mmol/L。

亚铁氰酸锂溶液的浓度为 0.05-1 mol/L，在某些实施方式中，亚铁氰酸锂溶液的浓度例如可以为 0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L、0.5 mol/L、0.6 mol/L、0.7 mol/L、0.8 mol/L、0.9 mol/L、1 mol/L 中的任一者或者任意两者之间的范围值。

S3、电脱嵌提锂。

对阴极和阳极施加电压进行电脱嵌提锂。施加的电压为 0.4-0.8V，电脱嵌提锂的时间为 2-6h。

在某些实施方式中，施加的电压例如可以为 0.4 V、0.5 V、0.6 V、0.7 V、0.8 V 中的任一者或者任意两者之间的范围值。电脱嵌提锂的时间为 2 h、3 h、4 h、5 h、6 h 中的任一者或者任意两者之间的范围值。

S4、交换电极位置。

电脱嵌提锂结束后，将阴极和阳极的位置调换，施加电压，重复上述步骤，直至完成锂由阴极室向阳极室的富集，形成富锂液，富锂液中锂的浓度为 3.5-4.1 g/L。

请参阅图 1，本公开涉及的提锂过程主要包括：在电场的作用下， LiFePO_4 阳极将锂离子释放到阳极电解液（亚铁氰酸锂+支持电解质）中形成 FePO_4 ，同时 FePO_4 阴极吸收含锂卤水中的锂离子形成 LiFePO_4 ；将阴阳极交换，重复以上过程，可将盐湖卤水中的锂阴极室向阳极室的富集，本公开中，通过向阳极室内添加亚铁氰酸锂，随着电脱嵌时间的增加，此时阳极室中的 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在通电情况下发生氧化反应， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ，导致阳极锂离子脱出量减少，保证阴极 FePO_4 能充分进行锂的嵌入，充分保证电极的吸附容量，减少容量不匹配的问题，提高锂的回收率。

本公开提供一种盐湖卤水的资源回收方法，其包括上述盐湖卤水电脱嵌提锂方法。

以下结合实施例对本公开的特征和性能作进一步的详细描述。

实施例 1

本实施例提供了一种盐湖卤水电脱嵌提锂方法，其包括如下步骤：

(1) 采用 LiFePO_4 为阳极， LiFePO_4 脱锂后的 FePO_4 为阴极，用单价选择性阴离子交换膜将阴阳极分割成阴极室和阳极室。

(2) 阴极室注入待提锂的盐湖卤水，阳极室中加入 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和支持电解质（氯化锂）， $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液和氯化锂共同作为阳极电解液。

卤水的成分为：0.47g/L Li^+ 、69.3g/L Na^+ 、111.20 g/L Mg^{2+} 、6.43 g/L K^+ 、2.99 g/L Ca^{2+} 、8.24 g/L SO_4^{2-} 。

阳极电解液中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.3mol/L，氯化锂的浓度为 50mmol/L。

(3) 在阴极和阳极的两端施加 0.6V 电压，电脱嵌时间为 4h。

(4) 反应结束时，两电极分别完成其对应的嵌/脱过程后，将两电极进行位置调换，然后重复上述过程一次，电流降低至 0.3mA 时停止反应，即可实现锂由阴极室向阳极室的富集，形成富锂液。

实施例 2

本实施例提供了一种盐湖卤水电脱嵌提锂方法，其包括如下步骤：

(1) 采用 LiFePO_4 为阳极， LiFePO_4 脱锂后的 FePO_4 为阴极，用单价选择性阴离子交换膜将阴阳极分割成阴极室和阳极室。

(2) 阴极室注入待提锂的盐湖卤水，阳极室中加入 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和支持电解质（氯化锂）， $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液和氯化锂共同作为阳极电解液。

卤水的成分为：0.47g/L Li^+ 、69.3g/L Na^+ 、111.20 g/L Mg^{2+} 、6.43 g/L K^+ 、2.99 g/L

Ca^{2+} 、8.24 g/L SO_4^{2-} 。

阳极电解液中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.5mol/L，氯化锂的浓度为 50mmol/L。

(3) 在阴极和阳极的两端施加 0.4V 电压，电脱嵌时间为 6h。

(4) 反应结束时，两电极分别完成其对应的嵌/脱过程后，将两电极进行位置调换，然后重复上述过程一次，电流降低至 0.3mA 时停止反应，即可实现锂由阴极室向阳极室的富集，形成富锂液。

实施例 3：

本实施例提供了一种盐湖卤水电脱嵌提锂方法，其包括如下步骤：

(1) 采用 LiFePO_4 为阳极， LiFePO_4 脱锂后的 FePO_4 为阴极，用单价选择性阴离子交换膜将阴阳极分割成阴极室和阳极室。

(2) 阴极室注入待提锂的盐湖卤水，阳极室中加入 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和支持电解质（氯化锂）， $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液和氯化锂共同作为阳极电解液。

卤水的成分为：0.47g/L Li^+ 、69.3g/L Na^+ 、111.20 g/L Mg^{2+} 、6.43 g/L K^+ 、2.99 g/L Ca^{2+} 、8.24 g/L SO_4^{2-} 。

阳极电解液中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.05mol/L，氯化锂的浓度为 50mmol/L。

(3) 在阴极和阳极的两端施加 0.8V 电压，电脱嵌时间为 2h。

(4) 反应结束时，两电极分别完成其对应的嵌/脱过程后，将两电极进行位置调换，然后重复上述过程一次，电流降低至 0.3mA 时停止反应，即可实现锂由阴极室向阳极室的富集，形成富锂液。

实施例 4：

本实施例提供了一种盐湖卤水电脱嵌提锂方法，其包括如下步骤：

(1) 采用 LiFePO_4 为阳极， LiFePO_4 脱锂后的 FePO_4 为阴极，用单价选择性阴离子交换膜将阴阳极分割成阴极室和阳极室。

(2) 阴极室注入待提锂的盐湖卤水，阳极室中加入氯化锂溶液作为阳极电解液。

卤水的成分为：0.47g/L Li^+ 、69.3g/L Na^+ 、111.20 g/L Mg^{2+} 、6.43 g/L K^+ 、2.99 g/L Ca^{2+} 、8.24 g/L SO_4^{2-} 。

阳极电解液中氯化锂的浓度为 50mmol/L。

(3) 在阴极和阳极的两端施加 0.8V 电压，当电脱嵌反应进行 3h 后在阳极室溶液中加入 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，阳极电解液中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.35mol/L，继续进行电解 1h。

(4) 反应结束时，两电极分别完成其对应的嵌/脱过程后，将两电极进行位置调换，

然后重复上述过程一次，电流降低至 0.3mA 时停止反应，即可实现锂由阴极室向阳极室的富集，形成富锂液。

实施例 5

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中电脱嵌施加的电压为 0.4V，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 6

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中电脱嵌施加的电压为 0.8V，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 7

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.1mol/L，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 8

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.2mol/L，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 9

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.4mol/L，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 10

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.5mol/L，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 11

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.6mol/L，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 12

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.8mol/L，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 13

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 1mol/L，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 14

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中氯化锂的浓度为 40mol/L，其他步骤

与实施例 1 相同。

实施例 15

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中氯化锂的浓度为 60mol/L，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 16

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（1）中 LiMn_2O_4 为阳极， $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 为阴极，其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 17

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（2）中卤水的成分为：0.47g/L Li^+ 、69.3g/L Na^+ 、111.20 g/L Mg^{2+} 、6.43 g/L K^+ 、2.99 g/L Ca^{2+} 、8.24 g/L SO_4^{2-} 。

对比例 1

本对比例与实施例 1 基本相同，区别仅在于，本对比例的步骤（3）中，阳极室内不加入 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，仅加入氯化锂溶液（氯化锂的浓度为 50mmol/L），其他步骤与实施例 1 相同。

对比例 2

本对比例与实施例 1 基本相同，区别仅在于，本对比例的步骤（3）中，阳极室内仅加入 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，其中 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.3mol/L，不加入氯化锂溶液，其他步骤与实施例 1 相同。

对比例 3

本对比例与实施例 1 基本相同，区别仅在于，本对比例的步骤（3）中，阳极室内加入的 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 0.01 mol/L。

对比例 4

本对比例与实施例 1 基本相同，区别仅在于，本对比例的步骤（3）中，阳极室内加入的 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度为 1.5 mol/L。

对比例 5

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中电脱嵌施加的电压为 0.2V，其他步骤与实施例 1 相同。

对比例 6

本实施例与实施例 1 中的区别为步骤（3）中电脱嵌施加的电压为 1.0V，其他步骤与实施例 1 相同。

对比例 7

本对比例与实施例 1 基本相同，区别仅在于，本对比例的步骤（3）中，阳极室内

加入 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 替换为硫酸钾。

性能检测：

对实施例和对比例所得电极进行提锂实验后所得提锂的主要指标如下表所示。

主要指标	锂回收率（%）	所得富锂液浓度（g/L）	电极吸附容量 mg （Li）/g（ LiFePO_4 ）
实施例 1	94.9	3.8	32.2
实施例 2	93.3	4.1	31.3
实施例 3	92.5	3.5	30.5
实施例 4	94.3	3.7	31.2
实施例 5	92.7	3.4	29.7
实施例 6	90.1	2.8	28.8
实施例 7	90.5	3.1	29.1
实施例 8	93.2	3.3	31.0
实施例 9	93.7	3.4	31.6
实施例 10	93.3	3.5	31.2
实施例 11	92.5	3.2	29.9
实施例 12	91.2	2.8	28.1
实施例 13	90.1	2.6	26.3
实施例 14	93.6	3.3	30.5
实施例 15	94.8	3.8	32.4
实施例 16	94.2	3.1	28.4
实施例 17	93.9	2.3	32.0
对比例 1	84.7	2.0	15.6
对比例 2	89.2	3.3	30.3
对比例 3	86.2	2.9	26.1
对比例 4	87.4	3.1	28.8
对比例 5	85.5	2.7	27.3
对比例 6	89.9	3.1	29.1
对比例 7	85.2	2.3	17.9

其中，锂回收率的计算方法为 $(C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$ 。 C_0 为初始卤水锂离子浓度，计量单位为 g/L； C_e 为电解后卤水锂离子浓度，计量单位为 g/L。

所得富锂液浓度的计算方法为直接检测得到。

电极吸附容量的计算方法为吸附容量 $q = V(C_0 - C_e) / m$ 。V 为卤水体积，单位体积为 1L； C_0 为初始卤水锂离子浓度，计量单位为 g/L； C_e 为电解后卤水锂离子浓度，计量单位为 g/L；m 为电极材料质量，单位重量为 1g。

由实施例 1、实施例 5-6 以及对比例 5 和 6 可以发现当电压过大或过小时电极的吸附容量有所减小，这是因为电压过小，电极提锂效率过低，电压过大导致 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化对锂的脱出抑制作用过强。

由实施例 1、实施例 7-13 和对比例 3-4 可以看出当 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的浓度控制在 0.2-0.5mol/L 时更有利于电极的吸附容量的增加。

由实施例 1 和实施例 14-15 可以看出，氯化锂的浓度在本公开的范围时，提锂指标差别不大。

由实施例 1 和实施例 16-17 可以看出，本公开提供的方法适用于多种电极体系，同时适用于多种卤水。

由实施例 1 和对比例 1 可以看出，在回收液中加入 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 可以明显增加电极的吸附容量，从而提高回收液中锂的浓度，提高锂的回收率，说明在阳极中添加 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 可以保证阴极离子筛的嵌入量，从而使阴阳极脱嵌锂的容量更匹配，提高提锂效率。

由实施例 1 和对比例 2 可以看出，仅采用 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作为阳极电解液时，单独的 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的电离平衡常数不高，导致提锂指标显著低于实施例 1，而实施例中，采用 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和支持电解质共同作为阳极电解液可以提高溶液的导电性，从而增加提锂效率。

由实施例 1 和对比例 7 可以看出，选用其他的试剂代替 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 时，其效果显著差于实施例 1。

综上所述，由于在“摇椅”式电化学提锂体系中，采用 $\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$ 电极体系进行提锂反应， LiFePO_4 的脱锂速率明显快于 FePO_4 的嵌锂速率，阴阳极锂脱嵌速率差距越大，会造成嵌锂和脱锂容量越不匹配的问题，尤其是在处理低浓度的含锂溶液时显得尤为突出。本公开提供了亚铁氰酸锂的一种新应用，通过将亚铁氰酸锂 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作为阳极电解液加入至阳极室内，随着电脱嵌时间的增加，此时阳极室中的 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在通电情况下发生氧化反应， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ，导致阳极锂离子脱出量减少，保证阴极 FePO_4 能充分进行锂的嵌入，充分保证电极的吸附容量，减少容量不匹配的问题，提高锂的回收率。

以上详细描述了本公开的可选实施方式，但是，本公开并不限于此。在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本公开所公开的内容，均属于本公开的保护范围。

工业实用性

由于在“摇椅”式电化学提锂体系中，采用 $\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$ 电极体系进行提锂反应， LiFePO_4 的脱锂速率明显快于 FePO_4 的嵌锂速率，阴阳极锂脱嵌速率差距越大，会造成嵌锂和脱锂容量越不匹配的问题，尤其是在处理低浓度的含锂溶液时显得尤为突出。本公开提供了亚铁氰酸锂的一种新应用，通过将亚铁氰酸锂 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作为阳极电解液加入至阳极室内，随着电脱嵌时间的增加，此时阳极室中的 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在通电情况下发生氧化反应， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ，导致阳极锂离子脱出量减少，保证阴极 FePO_4 能充分进行锂的嵌入，充分保证电极的吸附容量，减少容量不匹配的问题，提高锂的回收率。

权利要求书

- 1.亚铁氰酸锂在制备盐湖卤水电脱嵌提锂中阳极电解液的应用。
- 2.亚铁氰酸锂在制备用于降低湖卤水电脱嵌提锂中阴极和阳极的锂脱嵌速率差的阳极电解液的应用。
- 3.根据权利要求 1 或 2 所述的应用，其特征在于，所述亚铁氰酸锂添加至盐湖卤水电脱嵌提锂体系的阳极室内。
- 4.根据权利要求 1 或 2 所述的应用，其特征在于，所述阳极电解液中所述亚铁氰酸锂的浓度为 0.05-1 mol/L。
- 5.根据权利要求 1 或 2 所述的应用，其特征在于，所述阳极电解液中所述亚铁氰酸锂的浓度为 0.2-0.5 mol/L。
- 6.根据权利要求 1 或 2 所述的应用，其特征在于，所述阳极电解液还包括支持电解质。
- 7.根据权利要求 6 所述的应用，其特征在于，所述支持电解质包括氯化锂。
- 8.根据权利要求 7 所述的应用，其特征在于，所述阳极电解液中所述氯化锂的浓度为 40-60mmol/L。
- 9.一种盐湖卤水电脱嵌提锂的阳极电解液，其特征在于，其组分包括亚铁氰酸锂。
- 10.根据权利要求 9 所述的盐湖卤水电脱嵌提锂的阳极电解液，其特征在于，所述阳极电解液中所述亚铁氰酸锂的浓度为 0.05-1 mol/L。
- 11.根据权利要求 9-10 任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂的阳极电解液，其特征在于，所述组分还包括支持电解质。
- 12.根据权利要求 11 所述的盐湖卤水电脱嵌提锂的阳极电解液，其特征在于，所述支持电解质包括氯化锂。
- 13.根据权利要求 12 所述的盐湖卤水电脱嵌提锂的阳极电解液，其特征在于，所述阳极电解液中所述氯化锂的浓度为 40-60mmol/L。
- 14.一种盐湖卤水电脱嵌提锂方法，其特征在于，其包括：
采用盐湖卤水电脱嵌提锂装置对盐湖卤水进行电脱嵌提锂，所述盐湖卤水电脱嵌提锂装置包括电解槽、阴离子交换膜、阳极和阴极，所述阴离子交换膜置于所述电解槽内将所述电解槽垂直分割成阴极室和阳极室，所述阳极置于所述阳极室内，所述阴极置于所述阴极室内；
对所述阴极和所述阳极施加电压进行电脱嵌提锂，在电脱嵌提锂过程中，所述阳极室内加入有如权利要求 9-13 任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂的阳极电解液。
- 15.根据权利要求 14 所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法，其特征在于，所述亚铁氰酸锂在电脱嵌提锂开始前或过程中加入所述阳极室。

16.根据权利要求 14-15 任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法,其特征在于,对所述阴极和所述阳极施加的所述电压为 0.4-0.8V。

17.根据权利要求 14-16 任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法,其特征在于,所述电脱嵌提锂的时间为 2-6h。

18.根据权利要求 14-17 任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法,其特征在于,所述电脱嵌提锂结束后,还包括将所述阴极和所述阳极的位置调换,施加电压,重复上述步骤,直至完成锂由所述阴极室向所述阳极室的富集,形成富锂液。

19.根据权利要求 18 所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法,其特征在于,所述富锂液中锂的浓度为 3.5-4.1 g/L。

20.根据权利要求 14-19 任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法,其特征在于,所述盐湖卤水包括含锂卤水。

21.根据权利要求 14-20 任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法,其特征在于,所述盐湖卤水包括硫酸盐型卤水、氯化物型卤水和碳酸盐型卤水中的一种或多种。

22.根据权利要求 14-21 任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法,其特征在于,所述阴极包括 FePO_4 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的至少一种。

23.根据权利要求 14-22 任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法,其特征在于,所述阳极包括 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的至少一种。

24.一种盐湖卤水的锂回收方法,其特征在于,其包括如权利要求 14-23 任一项所述的盐湖卤水电脱嵌提锂方法。

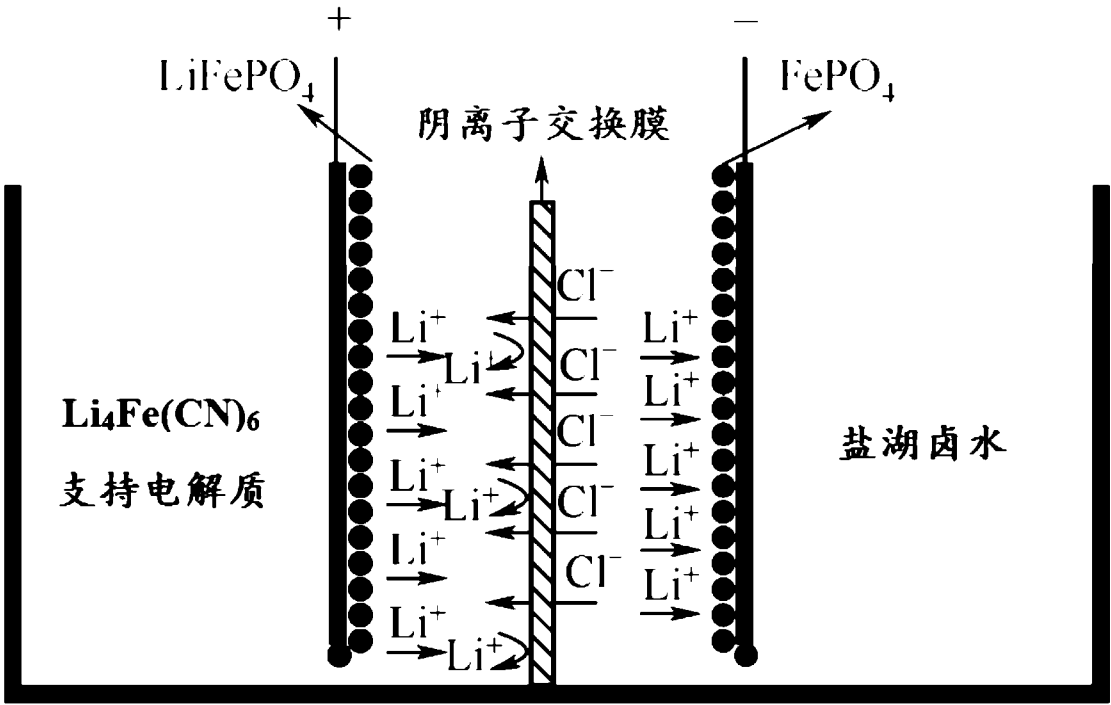


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/098284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B1/14(2006.01)i; C22B26/12(2006.01)i; C22B7/00(2006.01)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: C25B, C22B

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)

CNTXT, CNKI, ENTXTC, VEN, WEB OF SCIENCE: 亚铁氰酸锂, 亚铁氰化锂, 阳极, 电解液, 盐湖, 提锂, 容量, 匹配, lithium, ferrocyanide, ferrocyanate, anode, anolyte, salt lake, extrac+, capacity, match+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112996931 A (NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE) 18 June 2021 (2021-06-18) claims 1-14	1, 3-13
A	CN 115818801 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 21 March 2023 (2023-03-21) claims 1-10	1-24
A	CN 1694979 A (JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.) 09 November 2005 (2005-11-09) claims 1-12	1-24
A	US 2013186760 A1 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.) 25 July 2013 (2013-07-25) entire document	1-24
A	US 2022246998 A1 (WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION) 04 August 2022 (2022-08-04) entire document	1-24



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

04 March 2024

Date of mailing of the international search report

05 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/098284

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	112996931	A	18 June 2021	EP	3870726	A1	01 September 2021
				EP	3870726	A4	10 August 2022
				US	2021391605	A1	16 December 2021
				WO	2020086000	A1	30 April 2020
				KR	20210078486	A	28 June 2021
				JP	2022505733	A	14 January 2022
				SG	11202102646	QA	29 April 2021
				CN	112996931	B	21 March 2023
				IN	202127022526	A	24 December 2021

CN	115818801	A	21 March 2023	None			

CN	1694979	A	09 November 2005	AU	2002351836	A1	07 June 2004
				WO	2004042116	A1	21 May 2004

US	2013186760	A1	25 July 2013	US	9062385	B2	23 June 2015
				CN	102049238	A	11 May 2011
				CN	102049238	B	15 August 2012

US	2022246998	A1	04 August 2022	US	11757140	B2	12 September 2023
				WO	2022169548	A1	11 August 2022

A. 主题的分类

C25B1/14(2006.01)i; C22B26/12(2006.01)i; C22B7/00(2006.01)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: C25B, C22B

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))

CNTEXT,CNKI,ENTXTC,VEN,WEB OF SCIENCE: 亚铁氰酸锂, 亚铁氰化锂, 阳极, 电解液, 盐湖, 提锂, 容量, 匹配, lithium, ferrocyanide, ferrocyanate, anode, anolyte, salt lake,extrac+, capacity, match+

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
X	CN 112996931 A (新加坡国立大学) 2021年6月18日 (2021 - 06 - 18) 权利要求1-14	1,3-13
A	CN 115818801 A (中南大学) 2023年3月21日 (2023 - 03 - 21) 权利要求1-10	1-24
A	CN 1694979 A (詹森药业有限公司) 2005年11月9日 (2005 - 11 - 09) 权利要求1-12	1-24
A	US 2013186760 A1 (UNIV CENTRAL SOUTH等) 2013年7月25日 (2013 - 07 - 25) 全文	1-24
A	US 2022246998 A1 (WISCONSIN ALUMNI RES FOUND) 2022年8月4日 (2022 - 08 - 04) 全文	1-24

☐ 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3月4日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月5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

尹晓娟

电话号码 (+86) 010-62084570

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/098284

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	112996931	A	2021年6月18日	EP	3870726	A1	2021年9月1日
				EP	3870726	A4	2022年8月10日
				US	2021391605	A1	2021年12月16日
				WO	2020086000	A1	2020年4月30日
				KR	20210078486	A	2021年6月28日
				JP	2022505733	A	2022年1月14日
				SG	11202102646	QA	2021年4月29日
				CN	112996931	B	2023年3月21日
				IN	202127022526	A	2021年12月24日
CN	115818801	A	2023年3月21日	无			
CN	1694979	A	2005年11月9日	AU	2002351836	A1	2004年6月7日
				WO	2004042116	A1	2004年5月21日
US	2013186760	A1	2013年7月25日	US	9062385	B2	2015年6月23日
				CN	102049238	A	2011年5月11日
				CN	102049238	B	2012年8月15日
US	2022246998	A1	2022年8月4日	US	11757140	B2	2023年9月12日
				WO	2022169548	A1	2022年8月11日