

(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 5 月 10 日 (10.05.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/093095 A1

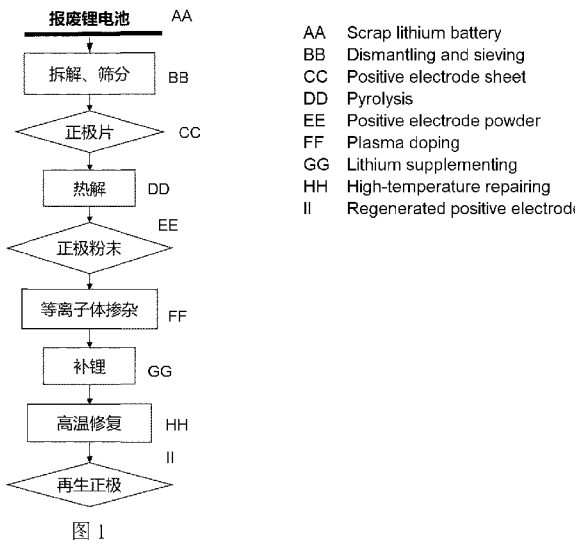
- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/04 (2006.01) **H01M 10/54** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/083148
- (22) 国际申请日: 2023 年 3 月 22 日 (22.03.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202211374684.2 2022 年 11 月 4 日 (04.11.2022) CN
- (71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [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: 吴芷菁 (WU, Zhijing); 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)。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)。李爱霞 (LI, Aixa); 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: REPARATIVE REGENERATION METHOD FOR POSITIVE ELECTRODE MATERIAL OF ALKALI METAL ION BATTERY, POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND USE

(54) 发明名称: 碱金属离子电池正极材料修复再生方法、正极材料及应用



(57) Abstract: Disclosed in the present invention are a reparative regeneration method for a positive electrode material of an alkali metal ion battery, a positive electrode material, and the use. The reparative regeneration method comprises: pretreatment: doping a recycled positive electrode material by means of using halide ions, and/or subjecting Ni^{3+} in the positive electrode material to reduction by using alkyl radicals; alkali metal supplementation: supplementing alkali metal ions to the pretreated positive electrode material; and sintering: sintering the positive electrode material supplemented with the alkali metal ions. The present application dopes the recycled positive electrode material by means of using halide ions; and halide ion doping can provide an effect in attracting the alkali metal ions, thus reducing the migration energy of the alkali metal, and stabilizing the material framework. The alkyl radicals have the reducibility to reduce Ni^{3+} into Ni^{2+} , thus reducing the

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

diffusion resistance of alkali metal ions according to the principle of charge conservation. Therefore, the halide ions and the alkyl radicals both enable waste positive-electrode powder to have a better alkali metal supplementing effect during the alkali metal supplementing process.

(57) 摘要: 本发明公开了碱金属离子电池正极材料修复再生方法、正极材料及应用, 其中修复再生方法包括: 预处理, 采用卤离子对回收的正极材料进行掺杂, 和/或采用烷基自由基对正极材料中的 Ni^{3+} 进行还原; 补碱金属, 向预处理后的正极材料中补充碱金属离子; 烧结, 对补充碱金属离子后的正极材料进行烧结。本申请采用卤离子对回收的正极材料进行掺杂, 卤离子的掺入能够起到吸引碱金属离子的作用, 降低碱金属的迁移能, 并且还能够稳定材料骨架; 烷基自由基具有还原性, 能够将 Ni^{3+} 还原成 Ni^{2+} , 根据电荷守恒的原理, 能够降低碱金属离子的扩散阻力, 二者均能够使得废旧正极粉末在补碱金属过程中能具有更好的补碱金属效果。

碱金属离子电池正极材料修复再生方法、正极材料及应用

技术领域

本发明涉及碱金属离子电池技术领域，具体而言，涉及碱金属离子电池正极材料修复再生方法、正极材料及应用。

背景技术

碱金属离子电池包括锂离子电池、钠离子电池和钾离子电池等，其中锂离子电池目前已广泛使用，钠离子电池和钾离子电池使用较少，主要处于研究阶段。

对于锂离子电池而言，镍钴锰酸锂具有低污染、低成本、高性能、稳定好等优点，作为目前使用最广泛的锂电池正极材料之一，其具有极好的发展前景。随着三元电池的用量逐年增加，产生了大量废旧电池，其含有的大量价组分具有极大的回收价值和意义。面对如此巨大的回收市场，急需开发高效低成本的回收技术以避免资源的浪费。

传统工艺一般是通过回收有价金属元素，将其制备成有价金属盐后再制备正极材料。如 CN110724818A 公开了一种废旧锂电池的全湿法回收工艺，具有流程简短且回收率高的优势。但是传统湿法工艺涉及酸溶解和化学沉淀，会大量使用酸液，使回收过程复杂化。此外存在部分再生方法，通过直接通过补充锂元素的方式再生修复正极材料。如 CN111410239A 公开了一种退役镍钴锰酸锂电池正极材料的再生回收方法，采用直接补锂煅烧的方式再生正极材料，具有操作简单、成本低廉、回收率高的优点。但是废旧正极材料中 Ni^{3+} 的存在给与补锂过程中 Li^+ 离子很大的排斥力，使得 Li^+ 离子难以补充回废旧正极材料的缺陷位中，导致补锂效率难以满足期待。

根据目前锂离子电池的发展情况，我们可以推测钠离子电池和钾离子电池等可能也会面临与锂离子电池相似的情况，因此开发一种补碱金属效率高的废旧碱金属离子电池正极修复再生方法十分有必要。

鉴于此，特提出本发明。

发明内容

本发明的目的在于提供碱金属离子电池正极材料修复再生方法、正极材料及应用。

本发明是这样实现的：

第一方面，本发明提供一种碱金属离子电池正极材料修复再生方法，包括以下步骤：

预处理,采用卤离子对回收的正极材料进行掺杂,和/或采用烷基自由基对正极材料中的 Ni^{3+} 进行还原;

补碱金属,分析回收的正极材料中各元素的含量,依据正极材料的元素计量比,向掺杂后的正极材料中补充碱金属离子;

烧结,对补充碱金属离子后的正极材料进行烧结,得到修复后的正极材料。

在可选的实施方式中,所述预处理是采用等离子体发生装置对正极材料进行等离子体照射;

优选地,所述等离子体发生装置的气源为卤代烷;

优选地,所述卤代烷中的卤素为氟;

优选地,所述卤代烷为一氟乙烷、一氟甲烷或 1-氟丙烷 1-氟丙烷中的至少一种。

优选地,所述氟元素掺杂量为所述回收的正极材料质量分数的 0.5%-5%。

在可选的实施方式中,所述等离子体发生装置的功率为 50-200W,所述等离子体照射的时间 5-60 min。

在可选的实施方式中,所述正极材料中含有碱金属和镍;

优选地,所述正极材料为锂离子电池正极材料;

优选地,所述正极材料为 NCM 正极材料。

在可选的实施方式中,所述正极材料为粉末状。

在可选的实施方式中,所述补充碱金属离子是将预处理后的正极材料和碱金属源混合;

优选地,所述混合采用研磨的方式进行;

优选地,所述碱金属源为碱金属的氢氧化物、碱金属的碳酸盐、碱金属的硫酸盐、碱金属的硝酸盐、碱金属的氯盐、碱金属的草酸盐、碱金属的醋酸盐中的一种或多种;

优选地,所述碱金属为锂。

在可选的实施方式中,所述烧结温度为 800-1000°C,烧结时间为 2-10 h;

优选地,所述烧结在氧气气氛下进行。

在可选的实施方式中,所述正极材料是对正极片进行热解得到。

第二方面,本发明提供一种前述实施方式任意一项所述碱金属离子电池正极材料修复再生方法得到的正极材料。

第三方面,本发明提供一种前述实施方式任意一项所述正极材料在碱金属离子电池中的应用。

本发明具有以下有益效果：

本申请采用卤离子对回收的正极材料进行掺杂，卤离子的掺入能够起到吸引碱金属离子的作用，降低碱金属的迁移能，并且还能够稳定材料骨架；烷烃自由基具有还原性，能够将 Ni^{3+} 还原成 Ni^{2+} ，根据电荷守恒的原理，能够降低碱金属离子的扩散阻力，二者均能够使得废旧正极材料在补碱金属过程中能具有更好的补碱金属效果。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，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发明的某些实施例，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 为本申请中碱金属离子电池正极材料修复再生的流程图。

具体实施方式

为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。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。

本实施例提供一种碱金属离子电池正极材料修复再生方法，如图 1 所示，包括以下步骤：

预处理，采用卤离子对回收的正极材料进行掺杂，和/或采用烷基自由基对正极材料中的 Ni^{3+} 进行还原；

补碱金属，分析各元素的含量，依据回收的正极材料的元素计量比，向掺杂后的正极材料中补充碱金属离子；

烧结，对补充碱金属离子后的正极材料进行烧结，得到修复后的正极材料。

本申请采用卤离子对回收的正极材料进行掺杂，卤离子的掺入能够起到吸引碱金属离子的作用，降低碱金属的迁移能，并且还能够稳定材料骨架；烷烃自由基具有还原性，能够将 Ni^{3+} 还原成 Ni^{2+} ，根据电荷守恒的原理，能够降低碱金属离子的扩散阻力，二者均能够使得废旧正极粉末在补碱金属过程中能具有更好的补碱金属效果。

当采用卤离子对正极材料进行掺杂，同时采用烷基自由基对正极材料中的 Ni^{3+} 进行还原，二者协同使得这一方式处理后的废旧正极粉末在补碱金属过程中，相对单独掺杂卤离子、或单独采用烷基自由基对正极材料中的 Ni^{3+} 进行还原，补碱金属效果具有更加明显的提升。

现有技术有在合成正极材料的过程中掺氟，但本申请与其解决的技术问题不同，本申请进

行掺氟等卤离子是为了使得碱金属离子的补充过程效率更高、效果更好。而且合成过程中掺氟，会取代其它阴离子（比如氧）的位置，而不是增加阴离子含量，并不能起到提高阴离子比例，调节电荷平衡的作用。

本申请的其他可选实施方式中，所述预处理是采用等离子体发生装置对正极材料进行等离子体照射；

优选地，所述等离子体发生装置的气源为卤代烷；

优选地，所述卤代烷中的卤素为氟；

优选地，所述卤代烷为一氟乙烷、一氟甲烷或 1-氟丙烷 1-氟丙烷中的至少一种。

优选地，所述氟元素掺杂量为所述回收的正极材料质量分数的 0.5%-5%。

本实施例中的等离子体可以采用静电耦合、感应耦合、电磁波耦合的方式产生，等离子体掺杂相比于普通的混合掺杂方式，一方面，采用等离子体掺杂在掺杂氟离子的同时不会造成碳元素的大量引入，不会降低材料的初始放电克容量；另一方面，烷基自由基和卤离子能够更充分的与正极材料进行作用，掺杂效果更好。

失效的三元正极材料中存在氧空位，氟的电负性比氧强，氟进入氧空位后不易被夺取，氟进入氧空位增加负离子的含量，而由于正极材料中并没有能够容纳烷基自由基的空位，因此，烷基自由基使三价镍还原成二价镍后，并未掺杂在正极材料内，返二者可共同减小补锂过程中锂进入的阻力。

以卤代烷作为掺杂原料，采用的等离子掺杂方式无需引入其他杂质，通过控制掺杂原料流速以及等离子体发生装置功率可以控制掺杂效果，掺杂方式更为环保可控。

本申请的其他可选实施方式中，所述等离子体发生装置的功率为 50-200W 之间的任意数值，例如可以选择 50 W、100 W、150 W、200 W 等；所述等离子体照射的时间 5-60 min 之间的任意数值，例如可以选择 5 min、15 min、30 min、45 min、60 min 等。

功率、照射时间以及掺杂原料流速的最优参数可以根据掺杂量进行调整。

本申请的其他可选实施方式中，所述正极材料中含有碱金属和镍；

优选地，所述正极材料为锂离子电池正极材料；

优选地，所述正极材料为 NCM 正极材料。

本申请的其他可选实施方式中，所述正极材料为粉末状，粒径与回收的正极材料有关，粉末状有利于提高掺杂的均匀性。

本申请的其他可选实施方式中，所述补充碱金属离子是将预处理后的正极材料和碱金属源

混合；

优选地，所述混合采用研磨的方式进行；

优选地，所述碱金属源为碱金属的氢氧化物、碱金属的碳酸盐、碱金属的硫酸盐、碱金属的硝酸盐、碱金属的氯盐、碱金属的草酸盐、碱金属的醋酸盐中的一种或多种；

优选地，所述碱金属为锂。

本申请的其他可选实施方式中，所述烧结温度可以为 800-1000°C之间的任意数值，例如可以选择 800°C、850°C、900°C、950°C、1000°C 等，烧结时间可以为 2-10 h 之间的任意数值，例如可以选择 2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h、8 h、9 h、10 h 等；

优选地，所述烧结在氧气气氛下进行。

本申请的其他可选实施方式中，所述正极材料是对正极片进行热解得到，热解仅仅是对正极片中的正极材料进行分离，为了提高掺杂效果，正极材料分离后可以进行破碎操作，使得正极材料成粉末状。

第二方面，本发明提供一种前述实施方式任意一项所述碱金属离子电池正极材料修复再生方法得到的正极材料。

第三方面，本发明提供一种前述实施方式任意一项所述正极材料在碱金属离子电池中的应用。

以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

实施例 1：

本实施例提供一种碱金属离子电池正极材料修复再生方法，包括以下步骤：

步骤 1：将废旧 NCM523 电池放电后进行拆解分选，得到正极片。

步骤 2：对正极片进行热解处理，剥离正极粉末。

步骤 3：对废旧正极粉末进行等离子体掺杂。等离子体功率 100 W，处理时间 5 min，掺杂原料为氟乙烷。根据元素分析得到，所述氟元素掺杂量为失效正极材料质量分数的 1%。若元素分析得到的氟掺杂量不足，则再次进行处理，直至氟元素掺杂量为失效正极材料质量分数的 1%。

步骤 4：依据正极材料的元素计量比，称取需要补充的锂源。将掺杂完成后的废旧正极粉末和碳酸锂研磨混合。

步骤 5：研磨完成后，在氧气气氛下，850°C对粉末烧结 4 h，得到修复后的正极材料。

对修复后的正极材料进行容量测试，具体方式为：按照 8:1:1 的质量比将修复再生后的正极

材料、乙炔黑和 PVDF 进行匀浆，然后将其涂布在铝箔上，干燥后进行裁极片，称重，辊压，真空干燥后得到正极极片；以金属锂片为负极，以 Celgard 2500 为隔膜，电解液锂盐为 1.0M LiPF₆，电解液溶剂为 EC：DMC 的质量比为 3:7。在手套箱中组装成 CR2032 扣式电池。

测试温度为 25°C，测试截止电压为 2.8-4.3V，测试过程以 1C(1C=150mAh/g)倍率下进行充放电，测得修复再生后材料的初始放电克容量可达到 151.5 mAh/g，100 周循环后，放电克容量为 141.2 mAh/g，容量保持率 93.2 %。

实施例 2：

本实施例提供一种碱金属离子电池正极材料修复再生方法，包括以下步骤：

步骤 1：将废旧 NCM523 电池放电后进行拆解分选，得到正极片。

步骤 2：对正极片进行热解处理，剥离正极粉末。

步骤 3：对废旧正极粉末进行等离子体掺杂。等离子体功率 100 W，处理时间 3 min，掺杂原料为氟甲烷。根据元素分析得到，所述氟元素掺杂量为失效正极材料质量分数的 0.5%。若元素分析得到的氟掺杂量不足，则再次进行处理，直至氟元素掺杂量为失效正极材料质量分数的 0.5%。

步骤 4：分析各元素的含量，依据正极材料的元素计量比，将掺杂完成后的废旧正极粉末和碳酸锂研磨混合。

步骤 5：研磨完成后，在氧气气氛下，850°C对粉末烧结 4 h，得到修复后的正极材料。

在与实施例 1 相同的方法和条件下，测得修复再生后材料的初始放电克容量可达到 151.8 mAh/g，100 周循环后，放电克容量为 141 mAh/g，容量保持率 92.9%。

实施例 3：

本实施例提供一种碱金属离子电池正极材料修复再生方法，包括以下步骤：

步骤 1：将废旧 NCM523 电池放电后进行拆解分选，得到正极片。

步骤 2：对正极片进行热解处理，剥离正极粉末。

步骤 3：对废旧正极粉末进行等离子体掺杂。等离子体功率 100 W，处理时间 8 min，掺杂原料为氟甲烷。根据元素分析得到，所述氟元素掺杂量为失效正极材料质量分数的 2%。若元素分析得到的氟掺杂量不足，则再次进行处理，直至氟元素掺杂量为失效正极材料质量分数的 2%。

步骤 4：分析各元素的含量，依据正极材料的元素计量比，将掺杂完成后的废旧正极粉末和碳酸锂研磨混合。

步骤 5: 研磨完成后, 在氧气气氛下, 850°C对粉末烧结 4 h, 得到修复后的正极材料。

在与实施例 1 相同的方法和条件下, 测得修复再生后材料的初始放电克容量可达到 150.9 mAh/g, 100 周循环后, 放电克容量为 140.9 mAh/g, 容量保持率 93.4%。

对比例 1:

本实施例提供一种碱金属离子电池正极材料修复再生方法, 包括以下步骤:

步骤 1: 将废旧 NCM523 电池放电后进行拆解分选, 得到正极片。

步骤 2: 对正极片进行热解处理, 剥离正极粉末。

步骤 3: 对废旧正极粉末进行等离子体掺杂。等离子体功率 100 W, 处理时间 2 min, 掺杂原料为氟气。根据元素分析得到, 所述氟元素掺杂量为失效正极材料质量分数的 1%。若元素分析得到的氟掺杂量不足, 则再次进行处理, 直至氟元素掺杂量为失效正极材料质量分数的 1%。

步骤 4: 分析各元素的含量, 依据正极材料的元素计量比, 将掺杂完成后的废旧正极粉末和碳酸锂研磨混合。

步骤 5: 研磨完成后, 在氧气气氛下, 850°C对粉末烧结 4 h, 得到修复后的正极材料。

在与实施例 1 相同的方法和条件下, 测得修复再生后材料的初始放电克容量可达到 142.3 mAh/g, 100 周循环后, 放电克容量为 125.4 mAh/g, 容量保持率 88.1%。

对比例 2:

本实施例提供一种碱金属离子电池正极材料修复再生方法, 包括以下步骤:

步骤 1: 将废旧 NCM523 电池放电后进行拆解分选, 得到正极片。

步骤 2: 对正极片进行热解处理, 剥离正极粉末。

步骤 3: 对废旧正极粉末进行等离子体掺杂。等离子体功率 100 W, 处理时间 5 min, 掺杂原料为甲烷。

步骤 4: 分析各元素的含量, 依据正极材料的元素计量比, 将掺杂完成后的废旧正极粉末和碳酸锂研磨混合。

步骤 5: 研磨完成后, 在氧气气氛下, 850°C对粉末烧结 4 h, 得到修复后的正极材料。

在与实施例 1 相同的方法和条件下, 测得修复再生后材料的初始放电克容量可达到 147.2 mAh/g, 100 周循环后, 放电克容量为 119.4 mAh/g, 容量保持率 81.1%。

对比例 3:

本对比例提供一种碱金属离子电池正极材料修复再生方法, 包括以下步骤:

步骤 1：将废旧 NCM523 电池放电后进行拆解分选，得到正极片。

步骤 2：对正极片进行热解处理，剥离正极粉末。

步骤 3：分析各元素的含量，依据正极材料的元素计量比，将废旧正极粉末和锂源研磨混合。
锂源为氢氧化锂。

步骤 4：研磨完成后，在氧气气氛下，850℃对粉末烧结 4 h，得到修复后的正极材料。

在与实施例 1 相同的方法和条件下，测得修复再生后材料的初始放电克容量可达到 140.3 mAh/g，100 周循环后，放电克容量为 116.7 mAh/g，容量保持率 83.2%。

表 1 各实施例和对比例的效果

序号	修复材料	掺杂方式	掺杂原料	等离子体处理功率 (W)	处理时间 (min)	氟元素掺杂量 (wt%)	初始放电克容量 (mAh/g)	100 周循环后的放电克容量 (mAh/g)	容量保持率
实施例 1	NCM523	等离子体	氟乙烷	100	5	1%	151.5	141.2	93.2%
实施例 2				100	3	0.5%	151.8	141.0	92.9%
实施例 3				100	8	2%	150.9	140.9	93.4%
对比例 1			氟气	100	2	1%	142.3	125.4	88.1%
对比例 2			甲烷	100	5	/	147.2	119.4	81.1%
对比例 3		无	/	/	/	/	140.3	116.7	83.2%

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种碱金属离子电池正极材料修复再生方法，其特征在于，包括以下步骤：

预处理，采用卤离子对回收的正极材料进行掺杂，和/或采用烷基自由基对正极材料中的 Ni^{3+} 进行还原；

补碱金属，向预处理后的正极材料中补充碱金属离子；

烧结，对补充碱金属离子后的正极材料进行烧结，得到修复后的正极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的碱金属离子电池正极材料修复再生方法，其特征在于，所述预处理是采用等离子体发生装置对正极材料进行等离子体照射；

优选地，所述等离子体发生装置的气源为卤代烷；

优选地，所述卤代烷中的卤素为氟；

优选地，所述卤代烷为一氟乙烷、一氟甲烷或 1-氟丙烷 1-氟丙烷中的至少一种；

优选地，所述氟元素掺杂量为所述回收的正极材料质量分数的 0.5%-5%。

3. 根据权利要求 1 所述的碱金属离子电池正极材料修复再生方法，其特征在于，所述等离子体发生装置的功率为 50-200W，所述等离子体照射的时间 5-60 min。

4. 根据权利要求 1 所述的碱金属离子电池正极材料修复再生方法，其特征在于，所述正极材料中含有碱金属和镍；

优选地，所述正极材料为锂离子电池正极材料；

优选地，所述正极材料为 NCM 正极材料。

5. 根据权利要求 1 所述的碱金属离子电池正极材料修复再生方法，其特征在于，所述正极材料为粉末状。

6. 根据权利要求 1 所述的碱金属离子电池正极材料修复再生方法，其特征在于，所述补充碱金属离子是将预处理后的正极材料和碱金属源混合；

优选地，所述混合采用研磨的方式进行；

优选地，所述碱金属源为碱金属的氢氧化物、碱金属的碳酸盐、碱金属的硫酸盐、碱金属的硝酸盐、碱金属的氯盐、碱金属的草酸盐、碱金属的醋酸盐中的一种或多种；

优选地，所述碱金属为锂。

7. 根据权利要求 1 所述的碱金属离子电池正极材料修复再生方法，其特征在于，所述烧结温度为 800-1000°C，烧结时间为 2-10 h；

优选地，所述烧结在氧气气氛下进行。

8. 根据权利要求 1 所述的碱金属离子电池正极材料修复再生方法，其特征在于，所述正极材料是对正极片进行热解得到。

9. 一种权利要求 1-8 任意一项所述碱金属离子电池正极材料修复再生方法得到的正极材料。

10. 一种权利要求 9 所述正极材料在碱金属离子电池中的应用。

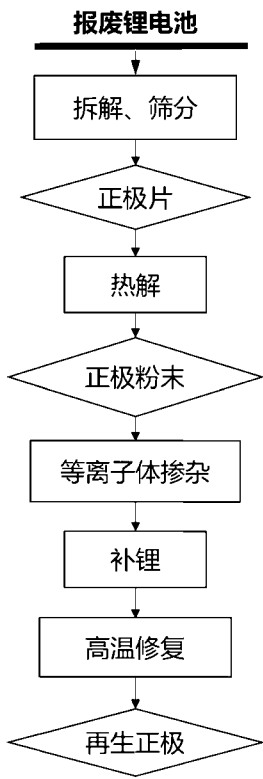


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/083148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/04(2006.01)i; H01M10/54(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:H01M

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; ENTXT; ENTXTC; DWPI; CNKI: 补锂, 掺杂, 等离子, 等离子体, 氟, 氟丙烷, 氟甲烷, 氟乙烷, 卤代烷, 回收, 再生, 再利用, 修复, 镍, 烷基自由基, 还原, 阴极, 正极, lithium supplementation, doping, plasma, fluorine, fluoropropane, fluoromethane, fluoroethane, haloalkane, recovery, regeneration, reuse, repair, nickel, alkyl radical, reduction, cathode, positive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115548245 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 30 December 2022 (2022-12-30) claims 1-10	1-10
Y	CN 106058353 A (JINGMEN GREEN ECO-MANUFACTURE NEW MATERIAL CO., LTD.) 26 October 2016 (2016-10-26) description, paragraphs 7-39	1-10
Y	CN 105958056 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 21 September 2016 (2016-09-21) description, paragraphs 7-47	1-10
Y	CN 114069084 A (GUANGDONG JIANA ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 18 February 2022 (2022-02-18) description, paragraphs 6-80	1-10
Y	CN 106299529 A (JINGMEN GREEN ECO-MANUFACTURE NEW MATERIAL CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04) description, paragraphs 3-47	1-10



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

12 July 2023

Date of mailing of the international search report

20 July 2023

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/CN2023/083148**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 114162881 A (CHINA THREE GORGES CORP. et al.) 11 March 2022 (2022-03-11) abstract, and description, paragraphs 5-28	1-10
A	CN 110791652 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 14 February 2020 (2020-02-14) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/083148

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115548245	A	30 December 2022	None			
CN	106058353	A	26 October 2016	CN	106058353	B	25 May 2018
CN	105958056	A	21 September 2016	CN	105958056	B	22 June 2018
CN	114069084	A	18 February 2022	None			
CN	106299529	A	04 January 2017	None			
CN	114162881	A	11 March 2022	None			
CN	110791652	A	14 February 2020	CN	110791652	B	06 April 2021

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/083148

A. 主题的分类

H01M4/04(2006.01)i; H01M10/54(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:H01M

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))

CNXTX; ENTXT; ENTXTC; DWPI; CNKI:补锂, 掺杂, 等离子, 等离子体, 氟, 氟丙烷, 氟甲烷, 氟乙烷, 卤代烷, 回收, 再生, 再利用, 修复, 镍, 烷基自由基, 还原, 阴极, 正极, lithium supplementation, doping, plasma, fluorine, fluoropropane, fluoromethane, fluoroethane, haloalkane, recovery, regeneration, reuse, repair, nickel, alkyl radical, reduction, cathode, positive

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
PX	CN 115548245 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2022年12月30日 (2022 - 12 - 30) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 106058353 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2016年10月26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第7-39段	1-10
Y	CN 105958056 A (哈尔滨工业大学) 2016年9月21日 (2016 - 09 - 21) 说明书第7-47段	1-10
Y	CN 114069084 A (广东佳纳能源科技有限公司等) 2022年2月18日 (2022 - 02 - 18) 说明书第6-80段	1-10
Y	CN 106299529 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 说明书第3-47段	1-10
Y	CN 114162881 A (中国长江三峡集团有限公司等) 2022年3月11日 (2022 - 03 - 11) 摘要和说明书第5-28段	1-10

☒ 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

2023年7月12日

国际检索报告邮寄日期

2023年7月20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

伍俊霞

电话号码 (+86) 62412324

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 110791652 A (华中科技大学) 2020年2月14日 (2020 - 02 - 14) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/083148

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	115548245	A	2022年12月30日	无	
CN	106058353	A	2016年10月26日	CN 106058353	B 2018年5月25日
CN	105958056	A	2016年9月21日	CN 105958056	B 2018年6月22日
CN	114069084	A	2022年2月18日	无	
CN	106299529	A	2017年1月4日	无	
CN	114162881	A	2022年3月11日	无	
CN	110791652	A	2020年2月14日	CN 110791652	B 2021年4月6日