

(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 2 月 29 日 (29.02.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/040907 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**C01D 15/08** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/079085

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 1 日 (01.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202211023595.3 2022年8月25日 (25.08.2022) 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)。

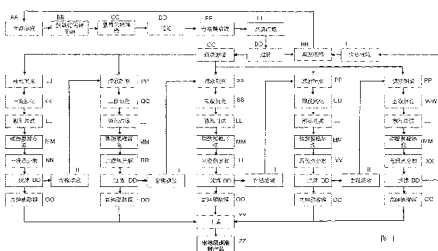
(72) 发明人: 张金超 (ZHANG, Jinchao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。刘少葵 (LIU, Shaokui); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。刘勇奇 (LIU, Yongqi); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。巩勤学 (GONG, Qinxue); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (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: 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,

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR BATTERY-GRADE LITHIUM CARBONATE

(54) 发明名称: 一种电池级碳酸锂的制备方法



- AA Lithium-containing solution
- BB Adjust the pH with sodium hydroxide
- CC Remove phosphorous with calcium hydroxide
- DD Filter
- EE Qualified lithium solution
- FF High-temperature lithium deposition
- GG Crude lithium carbonate
- HH Evaporation and concentration
- II Lithium-containing filtrate
- JJ Pure water slurring
- KK First-stage hydrogenation
- LL Millipore filtration
- MM Lithium bicarbonate solution
- NN First-stage thermal decomposition
- OO High-purity lithium carbonate
- PP Filtrate slurring
- QQ Second-stage hydrogenation
- RR Second-stage thermal decomposition
- SS Third-stage hydrogenation
- TT Third-stage thermal decomposition
- UU Four-stage hydrogenation
- VV Four-stage thermal decomposition
- WW Five-stage hydrogenation
- XX Five-stage thermal decomposition
- YY Dry
- ZZ Battery-grade lithium carbonate product

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of battery-grade lithium carbonate, and disclosed is a preparation method for battery-grade lithium carbonate. The preparation method comprises: adding a sodium carbonate solution to a lithium-containing mother solution, and subjecting same to high-temperature lithium precipitation to obtain crude lithium carbonate; subjecting the crude lithium carbonate to a multi-stage cycle operation of hydrogenation reaction and thermal decomposition reaction: mixing the crude lithium carbonate with water to prepare a pure water slurry, introducing carbon dioxide thereto to perform a hydrogenation reaction until lithium carbonate is completely dissolved, and filtering same to obtain a lithium bicarbonate solution; heating the lithium bicarbonate solution until a precipitate is generated, and separating high-purity lithium carbonate and a lithium-containing filtrate; and returning the lithium-containing filtrate to mix same with another part of the crude lithium carbonate, and slurring the filtrate to form a filtrate slurry, wherein the cycle number of the multi-section cycle operation is at least four. By repeatedly using the lithium-containing filtrate after the thermal decomposition reaction for slurring, the present application greatly reduces the amount of pure water. Due to the problem of solubility of lithium carbonate, the less pure water there is, the less correspondingly dissolved lithium carbonate there is, thereby greatly improving the conversion rate of solid lithium carbonate.

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, 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))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种电池级碳酸锂的制备方法, 涉及电池级碳酸锂技术领域。该制备方法包括向含锂母液中加入碳酸钠溶液进行高温沉锂得到粗碳酸锂; 对粗碳酸锂进行氢化反应和热分解反应的多段循环操作: 将粗碳酸锂与水混合制成纯水浆料, 通入二氧化碳进行氢化反应直至碳酸锂完全溶解, 过滤得到碳酸氢锂溶液; 加热碳酸氢锂溶液至沉淀生成, 分离高纯碳酸锂和含锂滤液; 将含锂滤液返回与另一份粗碳酸锂混合进行滤液制浆形成滤液浆料; 多段循环操作的循环次数至少为4次。本申请通过重复利用热分解反应后的含锂滤液制浆, 大大减少纯水用量。由于碳酸锂溶解度的问题, 纯水用量越少, 相应溶解的碳酸锂就会越少, 固体碳酸锂转化率得到较大提升。

## 一种电池级碳酸锂的制备方法

### 技术领域

本发明涉及电池级碳酸锂技术领域，具体而言，涉及一种电池级碳酸锂的制备方法。

### 背景技术

碳酸锂作为锂盐的重要化合物，广泛用于新能源汽车行业，钴酸锂、镍酸锂、镍钴酸锂、磷酸铁锂和镍钴锰酸锂等正极材料大多使用碳酸锂为原料制备而成。

目前电池级碳酸锂生产方法主要有高温沉锂法、电解法、苛化法、氢化分解法等。其中常用的高温沉锂法是指将含锂溶液与碳酸钠溶液在高温下发生沉淀反应生成碳酸锂，此方法具备转化率高、反应速度快等优点，但也存在产品中钠杂质含量过高的问题；电解法主要是电解饱和的锂盐溶液，得到高纯度氢氧化锂，再通入适量  $\text{CO}_2$  气体生成电池级碳酸锂，此法具备产品纯度高的优点，但生产成本较高；苛化法是指将高纯度碳酸锂与氢氧化钙水溶液反应，经过分离除杂后得到高纯度氢氧化锂，再通入适量  $\text{CO}_2$  气体生成电池级碳酸锂，此法具备产品纯度高的优点，但生产流程较长，操作成本较高；氢化分解法是指向难溶的碳酸锂溶液通入过量  $\text{CO}_2$  气体生成溶解度更大的碳酸氢锂，碳酸氢锂溶液受热易分解，可通过加热的方式分解碳酸氢锂生成电池级碳酸锂，此法具有操作简单、产品纯度高的优点。

目前采用氢化工艺的有中国专利 200710019052.3《一种利用盐湖锂资源制取高纯碳酸锂的工艺方法》，以盐湖卤水为原料制备工业级碳酸锂，通入  $\text{CO}_2$  气体氢化，经过相关的除杂过程后，在负压条件下分解碳酸氢锂，洗涤多次制备电池级的碳酸锂；专利 CN106517258B《电池级碳酸锂的制备方法》通过氢化工业级碳酸锂得到碳酸氢锂溶液，再加热碳酸氢锂溶液得到较高纯度碳酸锂固体，将得到的碳酸锂与氢氧化钙苛化制备氢氧化锂，最后向氢氧化锂苛化液中通入  $\text{CO}_2$  制备高纯度碳酸锂固体，洗涤多次后得到电池级的碳酸锂。这些方法制备的碳酸锂产品大多需要经过多次洗涤才能使产品合格，纯水消耗量较大，导致大量碳酸锂产品溶于水中，造成碳酸锂转化率较低。

鉴于此，特提出本发明。

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种电池级碳酸锂的制备方法。

本发明通过以下技术方案实现：

第一方面，本发明提供一种电池级碳酸锂的制备方法，其包括：

高温沉锂：向含锂母液中加入碳酸钠溶液进行高温沉锂得到粗碳酸锂；

对所述粗碳酸锂进行氢化反应和热分解反应的多段循环操作；

其中，所述多段循环操作包括：

氢化反应：将所述粗碳酸锂分为多份，其中一份与水混合制成纯水浆料，向所述纯水浆料中持续通入二氧化碳进行氢化反应直至碳酸锂固体完全溶解，过滤不溶物杂质后得到碳酸氢锂溶液；

热分解反应：加热所述碳酸氢锂溶液，溶液逐渐浑浊并有碳酸锂白色沉淀生成，分离高纯碳酸锂和含锂滤液；

所述氢化反应和所述热分解反应作为一次循环，且在后续循环中，将所述含锂滤液返回与另一份所述粗碳酸锂混合进行滤液制浆形成滤液浆料；所述多段循环操作的循环次数至少为4次；

所述高纯碳酸锂不经洗涤，直接干燥后得到电池级碳酸锂粉末。

本发明具有以下有益效果：本申请提供的电池级碳酸锂的制备方法通过重复利用热分解反应后的含锂滤液制浆，大大减少纯水用量。由于碳酸锂溶解度的问题，纯水用量越少，相应溶解的碳酸锂就会越少，固体碳酸锂转化率得到较大提升。通过在氢化反应中微孔过滤除杂反应，巧妙的避免了多段循环氢化反应中P、Si、Ca及其他金属离子富集问题，提高了含锂滤液循环次数，大大提高碳酸锂产品纯度和转化率。通过两步沉锂反应：碳酸钠高温沉锂、碳酸氢锂高温分解沉锂，有利于降低碳酸锂产品杂质含量。本发明所描述的工艺流程制备的碳酸锂产品一次合格率高，可以无需经过压滤洗涤就可达到电池级碳酸锂标准，大大缩短生产流程。本发明工艺无复杂调节参数步骤、实验现象鲜明，有利于工业生产操作；对设备要求不高，除杂反应均通过沉淀除杂，有利于降低生产成本。

## 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为本发明提供的一种电池级碳酸锂的制备方法的工艺流程图；

图2为本发明实施例1碳酸锂产品SEM图；

图3为本发明对比例1碳酸锂产品SEM图；

图4为本发明实施例1沉锂反应后烧杯内壁图；

图5为本发明对比例1沉锂反应后烧杯内壁图。

### 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。

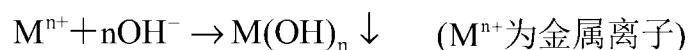
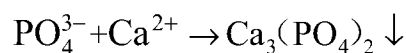
请参阅图1，本发明提供一种电池级碳酸锂的制备方法，其包括如下步骤：

#### S1、除杂反应。

含锂溶液经浓缩除杂（P、Mg、Fe、Al、Ni、Co、Mn等）后获得含锂母液，其中，除杂包括将浓缩后的含锂溶液的pH调至10-14之间，加入氢氧化钙溶液，浓缩后的含锂溶液中锂含量在15-25g/L，氢氧化钙溶液的加入量与浓缩后的含锂溶液中P含量的摩尔比为1-1.5:1，在50-80℃下搅拌反应15-45min，将磷和多种金属离子进行沉淀，过滤去除。

优选地，浓缩后的溶液锂含量在20-25g/L之间；调节含锂母液pH至10-12之间；氢氧化钙用量与溶液中P含量摩尔比在1-1.2:1之间；反应温度在60-70℃之间，反应时间在15-20min之间，搅拌速度在300-500rpm。

除杂的反应机理是将 $\text{PO}_4^{3-}$ 转化为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀，其他金属离子在碱性条件下生成相应沉淀，过滤去除，反应式如下：



#### S2、高温沉锂。

向含锂母液中加入碳酸钠溶液进行高温沉锂分离得到粗碳酸锂和粗滤液，粗滤液返回蒸发浓缩系统。

具体来说，在高温沉锂过程中，碳酸钠溶液中碳酸钠质量占比为10%-30%，碳酸钠溶液的用量与含锂母液中Li含量的摩尔比为0.5-0.8:1；高温沉锂的反应温度为60-90℃，反应时间为30-120min，搅拌速度为300-700rpm；在反应过程中，溶液中不断有白色沉

淀产生，过滤得到粗碳酸锂，反应式如下： $\text{Li}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow$ 。

优选地，在高温沉锂过程中，碳酸钠溶液中碳酸钠质量占比为 20%-30%，碳酸钠溶液的用量与含锂母液中 Li 含量的摩尔比为 0.5-0.6: 1；高温沉锂的反应温度为 80-90℃，反应时间为 90-120min，搅拌速度为 400-600rpm。

进一步地，在高温沉锂时还向体系中加入充当反应第二晶种的电池级碳酸锂粉末；第二晶种的添加量为理论粗碳酸锂量的 2%-8%；进一步优选为 4%-8%。需要说明的是，添加晶种有利于降低粗碳酸锂中杂质含量，有效避免反应器内碳酸锂粘壁现象。

### S3、多段循环操作。

对粗碳酸锂进行氢化反应和热分解反应的多段循环操作；其中，多段循环操作包括：

氢化反应：将粗碳酸锂分为多份，其中一份与水混合制成纯水浆料，向纯水浆料中持续通入二氧化碳进行氢化反应直至碳酸锂固体完全溶解，过滤不溶物杂质后得到碳酸氢锂溶液；氢化反应的反应温度为 20-40℃，反应时间为 60-120min；氢化反应中的过滤采用 0.5-2μm 微孔过滤器过滤，微孔过滤器过滤可以除去 Si、Ca 等杂质，极大的提高了产品的一次合格率，无需多次洗涤，氢化反应中收集反应后的 CO<sub>2</sub> 气体，通入下一段氢化反应中，极大的提高了 CO<sub>2</sub> 的循环利用率。在高温沉锂反应之前进行除杂反应，避免了后续多段氢化反应中 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>富集、金属离子沉淀等问题，有利于提高最终产品的纯度。

热分解反应：加热碳酸氢锂溶液，溶液逐渐浑浊并有碳酸锂白色沉淀生成，分离高纯碳酸锂和含锂滤液，含锂滤液中 Li 含量为 2.5-4g/L，Na、S 含量低于 0.6g/L。

热分解反应中，向碳酸氢锂溶液中加入充当第一晶种的电池级碳酸锂粉末，第一晶种的添加量为理论粗碳酸锂量的 2%-8%，加热至 70-95℃，搅拌反应 30-120min 后趁热过滤得到高纯碳酸锂和含锂滤液。

上述氢化反应和热分解反应作为一次循环，且在后续循环中，将含锂滤液返回与另一份粗碳酸锂混合进行滤液制浆形成滤液浆料；本申请重复利用热分解反应后的含锂滤液制浆，大大减少纯水用量。由于碳酸锂溶解度的问题，纯水用量越少，相应溶解的碳酸锂就会越少，固体碳酸锂转化率得到较大提升。

多段循环操作的循环次数至少为 4 次；由于不断循环使用热分解反应滤液，其中的 Na、S 含量不断富集，导致产品碳酸锂中 Na、S 杂质含量不断升高，因此粗碳酸锂的氢化、热分解反应的循环次数为 4-5 次，优选为 5 次。

高纯碳酸锂不经洗涤，直接干燥后得到电池级碳酸锂粉末。极大的减少了纯水的用量。多段循环操作中，通过控制 Li 含量来控制纯水、含锂滤液或粗碳酸锂固体的加入量，本申请中，纯水制浆中 Li 含量为 8.5-9.5g/L，后续循环中每段滤液浆料中 Li 含量为 6.5-9.5g/L。

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

本发明实施例提供一种电池级碳酸锂的制备方法，具体步骤如下所示：

##### S1、除杂反应、过滤：

取一定量浓缩后的含锂母液，其中锂含量在 21.3g/L，向含锂母液中加入氢氧化钠调节 pH 至 12，再向溶液中加入少量氢氧化钙溶液，氢氧化钙用量与溶液中 P 含量摩尔比在 1.2: 1 之间，在 60°C、300 rpm 下搅拌反应 30min，经过滤后得到合格含锂母液。

##### S2、高温沉锂反应、过滤：

取一定量的合格含锂母液，向含锂母液中滴加浓度为 30wt% 的碳酸钠溶液，碳酸钠用量与溶液中 Li 含量摩尔比在 0.6: 1 之间，向混合溶液中加入适量电池级碳酸锂粉末，充当反应晶种，晶种添加量为理论粗碳酸锂量的 4% 之间，在 85°C、400rpm 下搅拌反应 120min，经过过滤后得到粗碳酸锂固体，滤液返回蒸发浓缩系统。需要说明的是，添加晶种有利于降低粗碳酸锂中杂质含量，有效避免反应器内碳酸锂粘壁现象。

##### S3、多段氢化、热分解反应循环操作：

###### (1) 一段氢化、热分解反应：

取一定量未洗涤的粗碳酸锂固体与纯水混合制浆，其中 Li 含量在 8.5g/L，向浆液中持续通入过量 CO<sub>2</sub>，在 25°C 下搅拌反应 120min，直至溶液中白色沉淀完全分解，得到较为澄清的碳酸氢锂溶液；收集反应后的 CO<sub>2</sub> 气体，通入二段氢化反应釜；氢化反应后的溶液经过 0.5μm 微孔过滤器过滤，除去不溶性 Si、Ca 等杂质；向过滤后的碳酸氢锂溶液加入适量电池级碳酸锂粉末，充当反应晶种，晶种添加量为理论粗碳酸锂量的 4% 之间，加热至 90°C，400rpm 下搅拌反应 120min 后趁热过滤得到高纯碳酸锂沉淀和含锂滤液，高纯碳酸锂沉淀不经洗涤干燥后直接可以得到电池级碳酸锂粉末，含锂滤液用作二段氢化反应制浆。

###### (2) 二段氢化、热分解反应：

补加一定量未洗涤的粗碳酸锂固体与一段热分解反应后的含锂滤液混合制浆，其中 Li 含量保持在 8.5g/L，向浆液中持续通入过量 CO<sub>2</sub>，在 25°C 下搅拌反应 120min，直至

溶液中白色沉淀完全分解，得到较为澄清的碳酸氢锂溶液；收集反应后的  $\text{CO}_2$  气体，通入三段氢化反应釜；氢化反应后的溶液经过  $0.5\mu\text{m}$  微孔过滤器过滤，除去不溶性 Si、Ca 等杂质；向过滤后的碳酸氢锂溶液加入适量电池级碳酸锂粉末，充当反应晶种，晶种添加量为理论粗碳酸锂量的 4% 之间，加热至  $90^\circ\text{C}$ ，400rpm 搅拌反应 120min 后趁热过滤得到高纯碳酸锂沉淀和含锂滤液，高纯碳酸锂沉淀不经洗涤干燥后直接可以得到电池级碳酸锂粉末，含锂滤液用作三段氢化反应制浆。

(3) 三段氢化、热分解反应：

补加一定量未洗涤的粗碳酸锂固体与二段热分解反应后的含锂滤液混合制浆，其中 Li 含量保持在  $8.5\text{g/L}$ ，向浆液中持续通入过量  $\text{CO}_2$ ，在  $25^\circ\text{C}$  下搅拌反应 120min，直至溶液中白色沉淀完全分解，得到较为澄清的碳酸氢锂溶液；收集反应后的  $\text{CO}_2$  气体，通入四段氢化反应釜；氢化反应后的溶液经过  $0.5\mu\text{m}$  微孔过滤器过滤，除去不溶性 Si、Ca 等杂质；向过滤后的碳酸氢锂溶液加入适量电池级碳酸锂粉末，充当反应晶种，晶种添加量为理论粗碳酸锂量的 4% 之间，加热至  $90^\circ\text{C}$ ，400rpm 搅拌反应 120min 后趁热过滤得到高纯碳酸锂沉淀和含锂滤液，高纯碳酸锂沉淀不经洗涤干燥后直接可以得到电池级碳酸锂粉末，含锂滤液用作四段氢化反应制浆。

(4) 四段氢化、热分解反应：

补加一定量未洗涤的粗碳酸锂固体与三段热分解反应后的含锂滤液混合制浆，其中 Li 含量保持在  $8.5\text{g/L}$ ，向浆液中持续通入过量  $\text{CO}_2$ ，在  $25^\circ\text{C}$  下搅拌反应 120min，直至溶液中白色沉淀完全分解，得到较为澄清的碳酸氢锂溶液；收集反应后的  $\text{CO}_2$  气体，通入五段氢化反应釜；氢化反应后的溶液经过  $0.5\mu\text{m}$  微孔过滤器过滤，除去不溶性 Si、Ca 等杂质；向过滤后的碳酸氢锂溶液加入适量电池级碳酸锂粉末，充当反应晶种，晶种添加量为理论粗碳酸锂量的 4% 之间，加热至  $90^\circ\text{C}$ ，400rpm 搅拌反应 120min 后趁热过滤得到高纯碳酸锂沉淀和含锂滤液，高纯碳酸锂沉淀不经洗涤干燥后直接可以得到电池级碳酸锂粉末，含锂滤液用作五段氢化反应制浆。

(5) 五段氢化、热分解反应：

补加一定量未洗涤的粗碳酸锂固体与四段热分解反应后的含锂滤液混合制浆，其中 Li 含量保持在  $8.5\text{g/L}$  之间，向浆液中持续通入过量  $\text{CO}_2$ ，在  $25^\circ\text{C}$  下搅拌反应 120min，直至溶液中白色沉淀完全分解，得到较为澄清的碳酸氢锂溶液；收集反应后的  $\text{CO}_2$  气体，返回  $\text{CO}_2$  气体储罐。氢化反应后的溶液经过  $0.5\mu\text{m}$  微孔过滤器过滤，除去不溶性 Si、Ca 等杂质；向过滤后的碳酸氢锂溶液加入适量电池级碳酸锂粉末，充当反应晶种，晶

种添加量为理论粗碳酸锂量的 4%之间, 加热至 90°C, 搅拌反应 120min 后趁热过滤得到高纯碳酸锂沉淀和含锂滤液, 高纯碳酸锂沉淀不经洗涤干燥后直接可以得到电池级碳酸锂粉末, 含锂滤液返回浓缩系统。

其中, 碳酸锂转化率计算公式为:

步骤 (2) 中碳酸钠高温沉锂反应:

$$\text{碳酸锂转化率} = \frac{c_1 V_1 - c_2 V_2}{c_1 V_1} \%$$

其中:  $c_1$  为合格锂液中 Li 的质量浓度,  $c_2$  为高温沉锂反应后滤液中 Li 的质量浓度;  $V_1$  为合格锂液体积,  $V_2$  为高温沉锂反应后滤液体积。

步骤 (3) 中氢化、热分解反应:

$$\text{碳酸锂转化率} = \frac{\omega(m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5) - c_5 V_5}{\omega(m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5)} \%$$

其中:  $\omega$  为粗碳酸锂中 Li 的质量分数;  $m_1$  为一段氢化反应中粗碳酸锂添加质量,  $m_2$  为二段氢化反应中粗碳酸锂添加质量,  $m_3$  为三段氢化反应中粗碳酸锂添加质量,  $m_4$  为四段氢化反应中粗碳酸锂添加质量,  $m_5$  为五段氢化反应中粗碳酸锂添加质量;  $c_5$  为五段热分解反应后含锂滤液中 Li 的质量浓度;  $V_5$  为五段热分解反应后含锂滤液体积。

## 实施例 2

本实施例提供一种电池级碳酸锂制备工艺, 与实施例 1 的区别仅在于: 步骤 S2 中碳酸钠高温沉锂反应温度为 60°C。

## 实施例 3

本实施例提供一种电池级碳酸锂制备工艺, 与实施例 1 的区别仅在于: 步骤 S2 中高温沉锂反应时间为 60min。

## 实施例 4

本实施例提供一种电池级碳酸锂制备工艺, 与实施例 1 的区别仅在于: 步骤 S2 中碳酸钠用量与溶液中 Li 含量摩尔比在 0.5: 1。

计算上述实施例 1-4 步骤 S2 中碳酸锂转化率。

计算结果请参阅表 1:

表 1. 实施例 1-4 步骤 S2 中碳酸锂转化率统计表

| 实施例           | 1     | 2     | 3     | 4     |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 步骤 S2 碳酸锂转化率% | 86.5% | 53.2% | 68.1% | 77.6% |

实施例 5

本实施例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：步骤 S3 中氢化反应时间为 60min。

实施例 6

本实施例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：步骤 S3 中氢化反应温度为 40℃

实施例 7

本实施例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：步骤 S3 中热分解反应时间为 60min

实施例 8

本实施例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：步骤 S3 中热分解反应温度为 70℃。

计算实施例 1、实施例 5-8 的步骤 S3 中碳酸锂转化率。

计算结果请参阅表 2：

表 2. 实施例 1、5-8 步骤 S3 中碳酸锂转化率统计表

| 实施例           | 1     | 5     | 6     | 7     | 8     |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 步骤 S3 碳酸锂转化率% | 91.3% | 82.6% | 78.3% | 87.7% | 75.4% |

实施例 9

本实施例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：只进行四段氢化、热分解反应。

对比例 1

本对比例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：步骤 S2、S3 中均未添加电池级碳酸锂粉末为晶种。

将实施例 1 和对比例 1 制备获得的碳酸锂产品进行数据效果对比，对比结果请参阅表 3。

表 3. 实施例 1 和对比例 1 的碳酸锂产品杂质含量统计表

| 杂质含量% | Na     | S      | Si     | Ca     | P      |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 国家标准≤ | 0.0250 | 0.0300 | 0.0030 | 0.0050 | /      |
| 实施例 1 | 0.0235 | 0.0267 | 0.0018 | 0.0047 | 0.0136 |
| 对比例 1 | 0.0430 | 0.0326 | 0.0021 | 0.0038 | 0.0123 |

实施例 1 和对比例 1 制备获得的碳酸锂产品的形貌效果对比请参阅图 2 和图 3，可以看出，添加晶种的实施例 1 所制备的碳酸锂颗粒表面更加光滑，颗粒一致性较好。从图 4 和图 5 可以看出，添加晶种后，沉锂反应后烧杯内壁洁净无粘壁现象。

对比例 2

本对比例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：两次除杂反应均未进行。

将实施例 1 和对比例 2 制备获得的碳酸锂产品进行数据效果对比，对比结果请参阅表 4。

表 4. 实施例 1 和对比例 2 的碳酸锂产品杂质含量统计表

| 杂质含量% | Na     | S      | Si     | Ca     | P      |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 国家标准≤ | 0.0250 | 0.0300 | 0.0030 | 0.0050 | /      |
| 实施例 1 | 0.0235 | 0.0267 | 0.0018 | 0.0047 | 0.0136 |
| 对比例 2 | 0.0243 | 0.0284 | 0.0160 | 0.0125 | 0.0283 |

从表 4 可以看出，经过两次除杂后，产品碳酸锂达到电池级标准，而未经除杂的碳酸锂产品中 Si、Ca 杂质含量明显超标。

对比例 3

本对比例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：步骤（3）中过滤除杂段未使用微孔过滤，仅使用普通滤纸过滤，孔径为 40 微米。

步骤（3）除杂过滤后碳酸氢锂滤液数据效果对比请参阅表 5：

表 5. 实施例 1 和对比例 3 的碳酸锂产品杂质含量统计表

| 杂质含量 mg/L | Na    | S     | Si    | Ca   | P     |
|-----------|-------|-------|-------|------|-------|
| 实施例 1     | 379.6 | 360.7 | 3.56  | 1.18 | 12.63 |
| 对比例 3     | 397.7 | 351.3 | 12.82 | 4.19 | 12.90 |

可以看出：使用微孔过滤能够明显降低滤液中 Si、Ca 的含量，有利于提高产品纯度。

对比例 4

本对比例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：只进行一段氢化、热分解反应。

对比例 5：

本对比例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：只进行两段氢化、热分解反应。

对比例 6：

本对比例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：只进行三段氢化、热分解反应。

对比例 7：

本对比例提供一种电池级碳酸锂制备工艺，与实施例 1 的区别仅在于：进行六段氢化、热分解反应。

将实施例 1、实施例 9、对比例 4-7 的碳酸锂产品杂质含量和转化率进行对比，对比结果请参阅表 6。

表 6. 实施例 1 和 9 以及对比例 4-7 的碳酸锂产品杂质含量和转化率统计表

| 杂质含量% | Na     | S      | Si     | Ca     | P      | 步骤（3）碳酸锂转化率 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|
| 国家标准≤ | 0.0250 | 0.0300 | 0.0030 | 0.0050 | /      | /           |
| 实施例 1 | 0.0235 | 0.0267 | 0.0018 | 0.0047 | 0.0136 | 91.3%       |
| 实施例 9 | 0.0197 | 0.0208 | 0.0016 | 0.0036 | 0.0113 | 89.7%       |
| 对比例 4 | 0.0070 | 0.0077 | 0.0016 | 0.0011 | 0.0086 | 67.1%       |
| 对比例 5 | 0.0108 | 0.0126 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0089 | 80.3%       |
| 对比例 6 | 0.0143 | 0.0189 | 0.0018 | 0.0028 | 0.0102 | 85.9%       |
| 对比例 7 | 0.0310 | 0.0375 | 0.0017 | 0.0061 | 0.0131 | 92.4%       |

可以看出：随着氢化、热分解反应段数的增加，碳酸锂转化率不断升高，同时产品中的 Na、S 含量也不断升高。当循环次数超过五次后，产品中 Na、S 含量超标，不满足电池级碳酸锂标准。

综上所述，本申请提供的电池级碳酸锂的制备方法通过重复利用热分解反应后的含锂滤液制浆，大大减少纯水用量。由于碳酸锂溶解度的问题，纯水用量越少，相应溶解的碳酸锂就会越少，固体碳酸锂转化率得到较大提升。通过两步除杂方式结合：高温沉

锂前除杂反应、氢化反应中微孔过滤除杂反应，同时第一步除杂反应引入的 Ca 杂质可以在第二步除杂中以碳酸钙沉淀的形式去除，巧妙的避免了多段循环氢化反应中 P、Si、Ca 及其他金属离子富集问题，提高了含锂滤液循环次数，大大提高碳酸锂产品纯度和转化率。通过两步沉锂反应：碳酸钠高温沉锂、碳酸氢锂高温分解沉锂，以及在反应过程中添加晶种，大大改善反应器粘壁情况，降低碳酸锂产品杂质含量。本发明所描述的工艺流程制备的碳酸锂产品一次合格率高，可以无需经过压滤洗涤就可达到电池级碳酸锂标准，大大缩短生产流程。本发明工艺无复杂调节参数步骤、实验现象鲜明，有利于工业生产操作；对设备要求不高，除杂反应均通过沉淀除杂，有利于降低生产成本。

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. 一种电池级碳酸锂的制备方法，其特征在于，其包括：

高温沉锂：向含锂母液中加入碳酸钠溶液进行高温沉锂得到粗碳酸锂；

对所述粗碳酸锂进行氢化反应和热分解反应的多段循环操作；

其中，所述多段循环操作包括：

氢化反应：将所述粗碳酸锂分为多份，其中一份与水混合制成纯水浆料，向所述纯水浆料中持续通入二氧化碳进行氢化反应直至碳酸锂固体完全溶解，过滤不溶物杂质后得到碳酸氢锂溶液；

热分解反应：加热所述碳酸氢锂溶液，溶液逐渐浑浊并有碳酸锂白色沉淀生成，分离高纯碳酸锂和含锂滤液；

所述氢化反应和所述热分解反应作为一次循环，且在后续循环中，将所述含锂滤液返回与另一份所述粗碳酸锂混合进行滤液制浆形成滤液浆料；所述多段循环操作的循环次数至少为 4 次；

所述高纯碳酸锂不经洗涤，直接干燥后得到电池级碳酸锂粉末。

2. 根据权利要求 1 所述的电池级碳酸锂的制备方法，其特征在于，所述多段循环操作的循环次数为 4-5 次，优选为 5 次。

3. 根据权利要求 1 所述的电池级碳酸锂的制备方法，其特征在于，所述多段循环操作中，所述纯水制浆中 Li 含量为 8.5-9.5g/L，后续循环中每段所述滤液浆料中 Li 含量为 6.5-9.5g/L。

4. 根据权利要求 1 所述的电池级碳酸锂的制备方法，其特征在于，所述氢化反应的反应温度为 20-40℃，反应时间为 60-120min；

优选地，所述氢化反应中的过滤采用 0.5-2 $\mu$ m 微孔过滤器过滤；

优选地，所述氢化反应中收集反应后的 CO<sub>2</sub> 气体，通入二段氢化反应中。

5. 根据权利要求 1 所述的电池级碳酸锂的制备方法，其特征在于，所述高温沉锂中碳酸钠溶液的用量与所述含锂母液中 Li 含量的摩尔比为 0.5-0.8:1；进一步优选为 0.5-0.6:1；

优选地，所述碳酸钠溶液中碳酸钠质量占比为 10%-30%；进一步优选为 20%-30%。

6. 根据权利要求 5 所述的电池级碳酸锂的制备方法，其特征在于，所述高温沉锂的反应温度为 60-90℃，反应时间为 30-120min，搅拌速度为 300-700rpm；

优选地，所述高温沉锂的反应温度为 80-90°C，反应时间为 90-120min，搅拌速度为 400-600rpm。

7. 根据权利要求 5 所述的电池级碳酸锂的制备方法，其特征在于，所述热分解反应中，向所述碳酸氢锂溶液中加入充当第一晶种的电池级碳酸锂粉末，所述第一晶种的添加量为理论粗碳酸锂量的 2%-8%，加热至 70-95°C，搅拌反应 30-120min 后趁热过滤得到所述高纯碳酸锂和所述含锂滤液；

优选地，所述含锂滤液中 Li 含量为 2.5-4g/L，Na、S 含量低于 0.6g/L。

8. 根据权利要求 1-7 任一项所述的电池级碳酸锂的制备方法，其特征在于，在所述高温沉锂时还向体系中加入充当反应第二晶种的电池级碳酸锂粉末；所述第二晶种的添加量为理论粗碳酸锂量的 2%-8%；进一步优选为 4%-8%。

9. 根据权利要求 1-7 任一项所述的电池级碳酸锂的制备方法，其特征在于，所述含锂母液是由含锂溶液经浓缩除杂后获得的；所述除杂包括将浓缩后的所述含锂溶液的 pH 调至 10-14 之间，加入氢氧化钙溶液，在 50-80°C 下搅拌反应 15-45min，将磷和多种金属离子进行沉淀，过滤去除；

优选地，浓缩后的所述含锂溶液中锂含量在 15-25g/L，进一步优选为 20-25g/L；

优选地，所述氢氧化钙溶液的加入量与浓缩后的所述含锂溶液中 P 含量的摩尔比为 1-1.5: 1，进一步优选为 1-1.2: 1。

10. 根据权利要求 1-7 任一项所述的电池级碳酸锂的制备方法，其特征在于，经所述高温沉锂后分离所述粗碳酸锂和粗滤液，所述粗滤液返回蒸发浓缩系统。

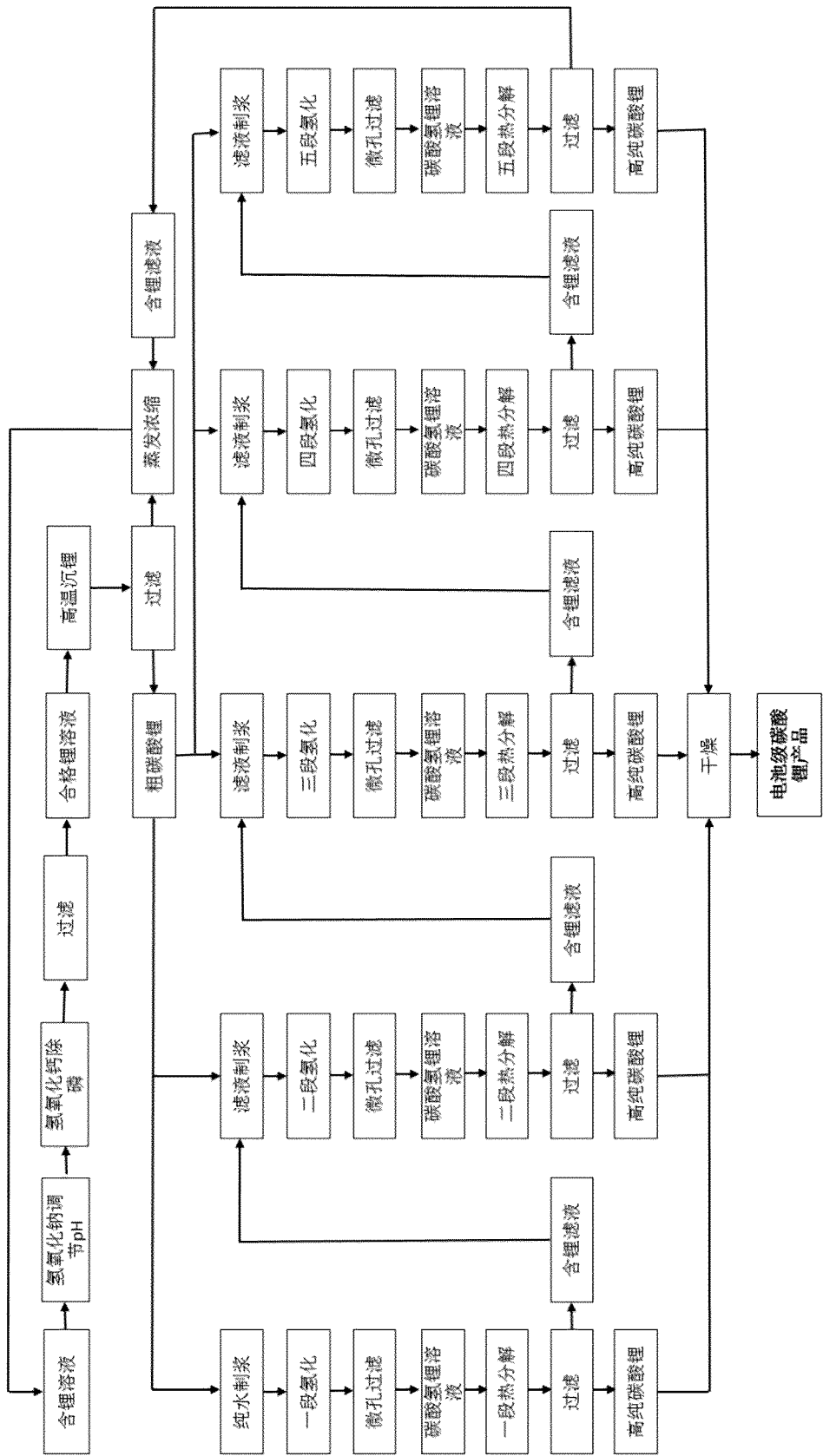


图 1

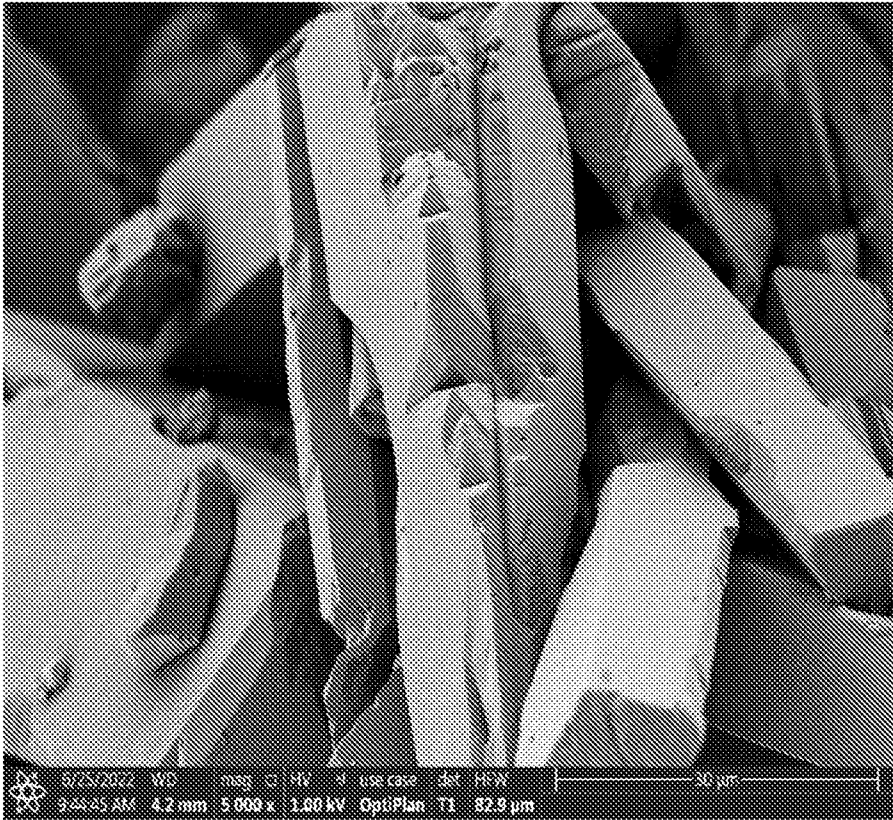


图 2

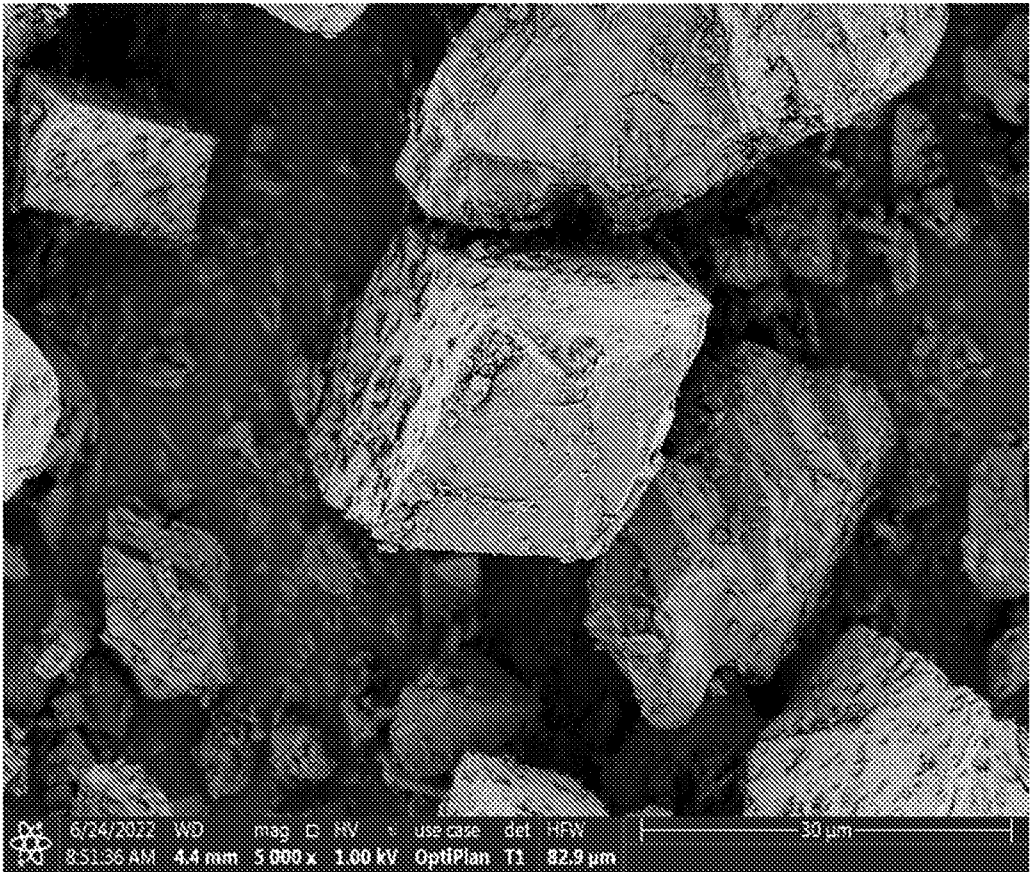


图 3

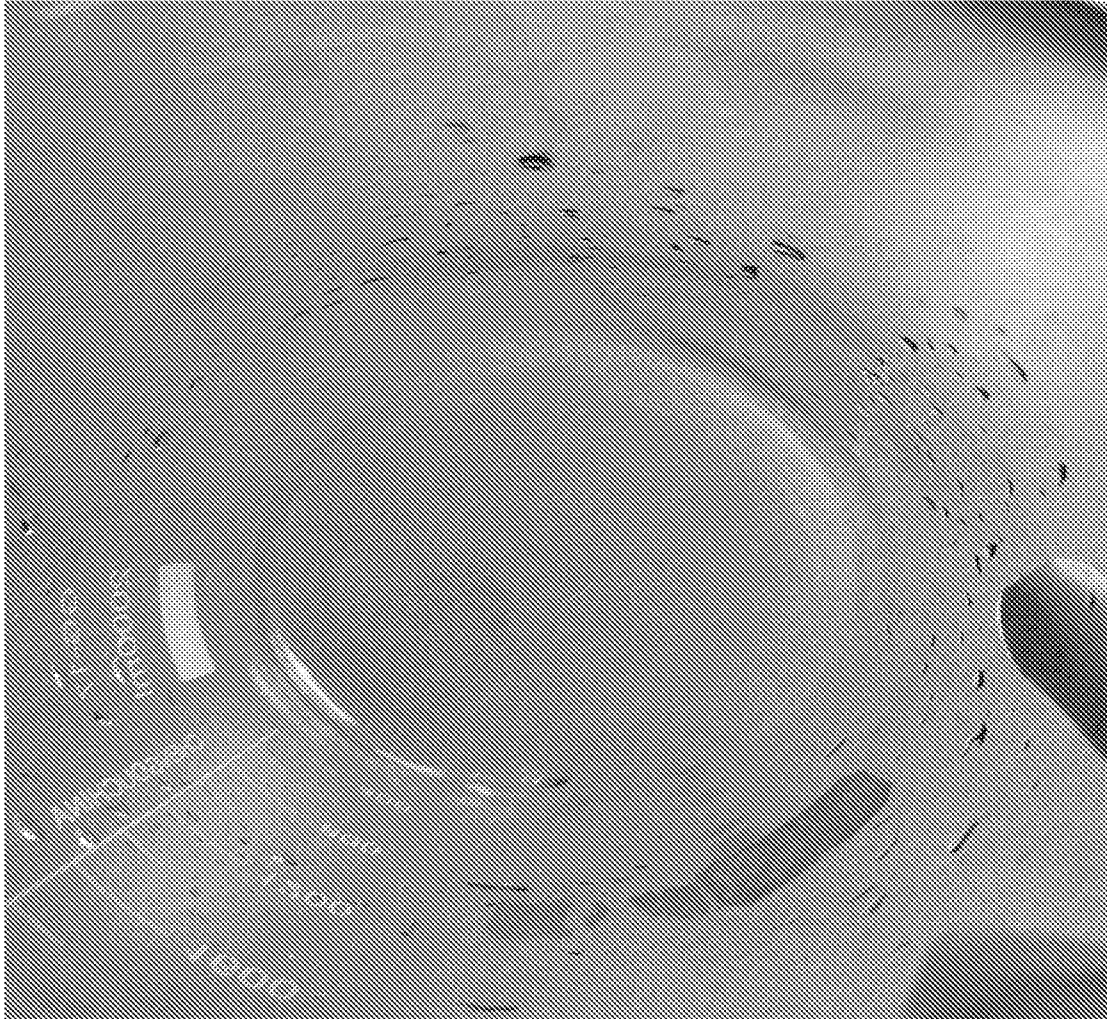


图 4



图 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/079085

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>C01D 15/08(2006.01)i<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC: C01D 15/-<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>CNABS, VEN, CNTXT, CNKI, WEB OF SCIENCE: 碳酸锂, 电池级, 碳化, 氢化, 热分解, 氢化分解, 循环, lithium carbonate, Li2CO3, battery grade, carbonization, hydrogenation, thermal decomposition, hydrodecomposition, cycling                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                          |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                          |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                     | Relevant to claim No.                                                    |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CN 115286017 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.)<br>04 November 2022 (2022-11-04)<br>claims 1-10                                                                                                                                 | 1-10                                                                     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 胡敏等 (HU, Min et al.). "含锂工业废料制备电池级碳酸锂工艺研究 (Preparation of Battery-Grade Lithium Carbonate from Lithium-Containing Industrial Waste)"<br><i>无机盐工业 (Inorganic Chemicals Industry)</i> ,<br>Vol. vol. 52, No. 3, 31 March 2020 (2020-03-31),<br>pp. 80-84 | 1-10                                                                     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 魏昊等 (WEI, Hao et al.). "电池级碳酸锂制备与提纯的研究进展 (Research Progress in Preparation and Purification of Battery-Grade Lithium Carbonate)"<br><i>现代化工 (Modern Chemical Industry)</i> , Vol. 38, No. 8, 31 August 2018 (2018-08-31),<br>pp. 33-37                 | 1-10                                                                     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 周晓东等 (ZHOU, Xiaodong et al.). "碳化分解法提纯碳酸锂粗品 (Purification of Lithium Carbonate by Carbonation-Decomposition Method)"<br><i>有色金属(冶炼部分) (Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy))</i> ,<br>No. 4, 31 December 2018 (2018-12-31),<br>pp. 42-45          | 1-10                                                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                          |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"D" document cited by the applicant in the international application<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                          |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>19 April 2023</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                        | Date of mailing of the international search report<br><b>07 May 2023</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN<br><b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)</b><br><b>China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                        | Authorized officer<br><br><br><br>Telephone No.                          |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/079085

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | 李燕茹等 (LI, Yanru et al.). "粗级碳酸锂提纯工艺过程研究 (Non-official translation: Research on the Purification Process of Crude Lithium Carbonate)"<br><i>无机盐工业 (Inorganic Chemicals Industry)</i> , Vol. 45, No. 8, 31 August 2013 (2013-08-31), pp. 15-17 | 1-10                  |
| A         | CN 106365182 A (JINGMEN GREEN ECO-MANUFACTURE NEW MATERIAL CO., LTD.) 01 February 2017 (2017-02-01)<br>entire document                                                                                                                       | 1-10                  |
| A         | CN 106315629 A (SHANDONG RUIFU LITHIUM INDUSTRY CO., LTD.) 11 January 2017 (2017-01-11)<br>entire document                                                                                                                                   | 1-10                  |
| A         | CN 102583453 A (SICHUAN CHANGHEHUALI TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 July 2012 (2012-07-18)<br>entire document                                                                                                                                      | 1-10                  |
| A         | CN 102398910 A (LANZHOU UNIVERSITY) 04 April 2012 (2012-04-04)<br>entire document                                                                                                                                                            | 1-10                  |
| A         | CN 106517258 A (JINGMEN GREEN ECO-MANUFACTURE NEW MATERIAL CO., LTD.) 22 March 2017 (2017-03-22)<br>entire document                                                                                                                          | 1-10                  |
| A         | US 6048507 A (LIMTECH) 11 April 2000 (2000-04-11)<br>entire document                                                                                                                                                                         | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2023/079085**

| Patent document<br>cited in search report |           |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |            |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------|---|--------------------------------------|-------------------------|------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 115286017 | A | 04 November 2022                     | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 106365182 | A | 01 February 2017                     | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 106315629 | A | 11 January 2017                      | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 102583453 | A | 18 July 2012                         | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 102398910 | A | 04 April 2012                        | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 106517258 | A | 22 March 2017                        | None                    |            |    |                                      |
| US                                        | 6048507   | A | 11 April 2000                        | EP                      | 1037854    | A1 | 27 September 2000                    |
|                                           |           |   |                                      | EP                      | 1037854    | B1 | 27 April 2005                        |
|                                           |           |   |                                      | AR                      | 014121     | A1 | 07 February 2001                     |
|                                           |           |   |                                      | WO                      | 9929624    | A1 | 17 June 1999                         |
|                                           |           |   |                                      | NZ                      | 504956     | A  | 20 December 2002                     |
|                                           |           |   |                                      | DE                      | 69829994   | D1 | 02 June 2005                         |
|                                           |           |   |                                      | DE                      | 69829994   | T2 | 23 February 2006                     |
|                                           |           |   |                                      | US                      | 2001028871 | A1 | 11 October 2001                      |
|                                           |           |   |                                      | CA                      | 2313524    | A1 | 17 June 1999                         |
|                                           |           |   |                                      | CA                      | 2313524    | C  | 11 November 2003                     |
|                                           |           |   |                                      | AU                      | 1552799    | A  | 28 June 1999                         |
|                                           |           |   |                                      | AU                      | 747295     | B2 | 16 May 2002                          |
|                                           |           |   |                                      | JP                      | 2001525313 | A  | 11 December 2001                     |
|                                           |           |   |                                      | JP                      | 3671148    | B2 | 13 July 2005                         |
|                                           |           |   |                                      | AT                      | 294139     | T  | 15 May 2005                          |

# 国际检索报告

|                   |
|-------------------|
| 国际申请号             |
| PCT/CN2023/079085 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                          |                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>A. 主题的分类</b><br>C01D 15/08 (2006.01) i<br><br>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>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)<br>IPC: C01D 15/-<br><br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br><br>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))<br>CNABS, VEN, CNTXT, CNKI, WEB OF SCIENCE: 碳酸锂, 电池级, 碳化, 氢化, 热分解, 氢化分解, 循环, lithium carbonate, Li2CO3, battery grade, carbonization, hydrogenation, thermal decomposition, hydrodecomposition, cycling                                                                         |                                                                                          |                                            |
| <b>C. 相关文件</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                          |                                            |
| 类 型*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                        | 相关的权利要求                                    |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | CN 115286017 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2022年11月4日 (2022 - 11 - 04)<br>权利要求1-10                   | 1-10                                       |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 胡敏等. "含锂工业废料制备电池级碳酸锂工艺研究"<br>《无机盐工业》, 第52卷, 第3期, 2020年3月31日 (2020 - 03 - 31),<br>第80-84页 | 1-10                                       |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 魏昊等. "电池级碳酸锂制备与提纯的研究进展"<br>《现代化工》, 第38卷, 第8期, 2018年8月31日 (2018 - 08 - 31),<br>第33-37页    | 1-10                                       |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 周晓东等. "碳化分解法提纯碳酸锂粗品"<br>《有色金属(冶炼部分)》, 第4期, 2018年12月31日 (2018 - 12 - 31),<br>第42-45页      | 1-10                                       |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 李燕茹等. "粗级碳酸锂提纯工艺过程研究"<br>《无机盐工业》, 第45卷, 第8期, 2013年8月31日 (2013 - 08 - 31),<br>第15-17页     | 1-10                                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                          |                                            |
| * 引用文件的具体类型:<br>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>"D" 申请人在国际申请中引证的文件<br>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>"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)<br>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>"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<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" 同族专利的文件 |                                                                                          |                                            |
| 国际检索实际完成的日期<br>2023年4月19日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                          | 国际检索报告邮寄日期<br>2023年5月7日                    |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                          | 授权官员<br>史卫良<br><br>电话号码 (+86) 010-62085011 |

| 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 106365182 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2017年2月1日 (2017 - 02 - 01)<br>全文  | 1-10    |
| A       | CN 106315629 A (山东瑞福锂业有限公司) 2017年1月11日 (2017 - 01 - 11)<br>全文    | 1-10    |
| A       | CN 102583453 A (四川长和华锂科技有限公司) 2012年7月18日 (2012 - 07 - 18)<br>全文  | 1-10    |
| A       | CN 102398910 A (兰州大学) 2012年4月4日 (2012 - 04 - 04)<br>全文           | 1-10    |
| A       | CN 106517258 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2017年3月22日 (2017 - 03 - 22)<br>全文 | 1-10    |
| A       | US 6048507 A (LIMTECH) 2000年4月11日 (2000 - 04 - 11)<br>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/CN2023/079085

| 检索报告引用的专利文件 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | 公布日<br>(年/月/日)            |
|-------------|-----------|---|----------------|------|---------------------------|
| CN          | 115286017 | A | 2022年11月4日     | 无    |                           |
| CN          | 106365182 | A | 2017年2月1日      | 无    |                           |
| CN          | 106315629 | A | 2017年1月11日     | 无    |                           |
| CN          | 102583453 | A | 2012年7月18日     | 无    |                           |
| CN          | 102398910 | A | 2012年4月4日      | 无    |                           |
| CN          | 106517258 | A | 2017年3月22日     | 无    |                           |
| US          | 6048507   | A | 2000年4月11日     | EP   | 1037854 A1 2000年9月27日     |
|             |           |   |                | EP   | 1037854 B1 2005年4月27日     |
|             |           |   |                | AR   | 014121 A1 2001年2月7日       |
|             |           |   |                | WO   | 9929624 A1 1999年6月17日     |
|             |           |   |                | NZ   | 504956 A 2002年12月20日      |
|             |           |   |                | DE   | 69829994 D1 2005年6月2日     |
|             |           |   |                | DE   | 69829994 T2 2006年2月23日    |
|             |           |   |                | US   | 2001028871 A1 2001年10月11日 |
|             |           |   |                | CA   | 2313524 A1 1999年6月17日     |
|             |           |   |                | CA   | 2313524 C 2003年11月11日     |
|             |           |   |                | AU   | 1552799 A 1999年6月28日      |
|             |           |   |                | AU   | 747295 B2 2002年5月16日      |
|             |           |   |                | JP   | 2001525313 A 2001年12月11日  |
|             |           |   |                | JP   | 3671148 B2 2005年7月13日     |
|             |           |   |                | AT   | 294139 T 2005年5月15日       |