

(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
2025 年 7 月 3 日 (03.07.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/138751 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/54 (2006.01) **H01M 6/52** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/107251
- (22) 国际申请日: 2024 年 7 月 29 日 (29.07.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202311841341.7 2023 年 12 月 29 日 (29.12.2023) CN
- (71) 申请人: 中南大学 (**CENTRAL SOUTH UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号 410083 (CN)。
- (72) 发明人: 杨建广 (**YANG, Jianguang**); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号 410083 (CN)。刘将 (**LIU, Jiang**); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号 410083 (CN)。张艳 (**ZHANG, Yan**); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号 410083 (CN)。朱强 (**ZHU, Qiang**);

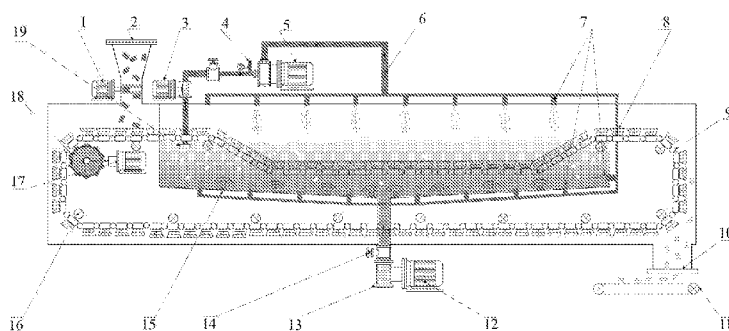
中国湖南省长沙市麓山南路 932 号 410083 (CN)。唐施阳 (**TANG, Shiyang**); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号 410083 (CN)。范晓彬 (**FAN, Xiaobin**); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号 410083 (CN)。苏安邦 (**SU, Anbang**); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号 410083 (CN)。

- (74) 代理人: 长沙市融智专利事务所 (普通合伙) (**CHANGSHA RONG ZHI PATENT AGENCY**); 中国湖南省长沙市芙蓉区湘湖街道车站北路 228 号王府花园 1 栋 2503 房 410000 (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,

(54) **Title:** METHOD AND DEVICE FOR STRIPPING AND RECOVERING ACTIVE MATERIALS OF WASTE BATTERY

(54) 发明名称: 废旧电池活性材料剥离、回收的方法和装置

[图3]



(57) **Abstract:** A method for stripping electrode sheets from a waste battery. The method comprises: stripping a mixed system comprising electrode sheets of a waste battery and a water-containing solvent under the assistance of ultrasound and ozone, and separating current collectors and electrode active materials from the electrode sheets. The present invention further comprises a solution of deeply removing impurities from the stripped electrode materials. A positive electrode active material of the battery is subjected to alkali leaching for aluminum removal, shearing ozone-assisted fluorine removal and the degradation of a residual electrolyte solution to obtain a high-purity positive electrode active material. The purposes of the deep removal of copper and the removal of residual organic electrolytes from a negative electrode active material can be achieved by means of acid leaching for copper removal and ozone oxidation. By adding a fluorine removal agent to a fluorine-containing and lithium-containing solution generated in the process of shearing fluorine removal, fluorine ions are converted into a stable precipitate, and therefore the generation of a harmful fluorine-containing gas is effectively prevented; and slightly-soluble LiF is converted into a lithium salt solution with a relatively high solubility, and then an Li_2CO_3 product is obtained by means of subsequent carbonization and decarburization reactions. The present invention further relates to a device capable of achieving the above-mentioned purposes.

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))。

(57) 摘要: 一种废旧电池电极极片的剥离方法。将包含废旧电池电极极片、含水溶剂的混合体系在超声以及臭氧辅助下进行剥离, 将电极极片中的集流体和电极活性材料分离。还包括对剥离得到的电极材料进行深度除杂的方案。电池正极活性材料通过碱浸除铝、剪切臭氧除氟及降解残留电解液后得到高纯正极活性材料。负极活性材料则可通过酸浸除铜、臭氧氧化达到深度除铜和除去残留有机电解液的目的。剪切除氟过程产生的含氟、含锂溶液通过加入除氟剂使氟离子转化为稳定的沉淀, 有效避免有害的含氟气体产生; 微溶LiF则被转化为溶解度较大的锂盐溶液, 后续通过碳化和脱碳反应得到Li₂CO₃产品。还涉及能够实现以上目的的设备装置。

说明书

发明名称: 废旧电池活性材料剥离、回收的方法和装置

技术领域

[0001] 本发明属于废旧电池回收领域，具体涉及电池活性材料剥离以及回收领域。

背景技术

[0002] 随着传统矿石能源的逐渐枯竭以及世界各国对环保要求的不断提高，清洁的锂电能源备受关注。相关统计表明2022年我国锂离子电池出货量655 GWh，同比增长100%。此外，中国锂离子电池出货量在全球占比为69%，已经成为世界锂离子电池生产和应用大国。在此背景下，我国废旧锂离子电池的数量也越来越多，电池回收的需求快速增长。

[0003] 电池活性材料的剥离是废旧锂离子电池回收过程中的技术瓶颈和关键步骤。一般而言，负极材料和集流体之间的粘结力会随着使用时间的延长逐渐减弱，因此后续可通过简单的机械力实现活性材料与集流体的分离。然而，正极材料是通过聚偏氟乙烯（PVDF）或聚四氟乙烯（PTFE）等粘结剂紧密粘结在铝箔之上，因此很难通过简单的物理手段实现良好的分离效果。

[0004] 目前，电极材料的分离技术主要包括溶剂溶解法、热处理法和机械—物理法。溶剂溶解法包括有机溶剂浸泡和碱浸。有机溶剂法是基于“相似相溶”的原理，采用N-甲基吡咯烷酮（NMP）、二甲基甲酰胺（DMF）、乙醇等有机溶剂将黏结剂溶解从而实现活性物质的脱离。碱浸法则是通过碱性溶液将集流体（铝箔）溶解从而得到含铝溶液和活性材料。溶剂溶解法可有效避免有毒烟气的排放问题，然而有机溶剂价格均较为昂贵且具有一定的毒性，对操作者的职业健康有着很大的危害。碱性溶液虽然毒性较小，但会产生大量的含铝溶液，不利于后续的除杂工作。热处理法处理成本低、操作简单，是当前业内使用最为广泛的技术之一。该方法是通过高温将电极材料中的粘结剂分解从而实现活性材料的脱落。然而，PVDF等有机物在热解过程中会产生大量的有毒气体，其对环境的污染问题有待进一步评估考察。此外，粘结剂（PVDF）及电解液（LiPF₆）在热解过程中会产生大量的含F气体，其不仅会污染环境和腐蚀设

备，同时也会与铝箔及 LiFePO_4 生成 AlF_3 、 LiAlPO_4 及 AlPO_4 。其中， AlF_3 是一种非常稳定的沉淀物质，不溶于酸碱且具有良好的热稳定性，因此其一旦生成将很难被有效去除。此外，Al的化合价较为稳定， LiAlPO_4 及 AlPO_4 的生成会导致后续修复所得锂离子电池的性能显著下降。机械—物理法是通过机械破碎使废旧锂离子电池各个组分得到初步分离，之后再利用球磨、筛分、浮选等手段得到较为纯净的电极活性材料。该方法具有操作简、容易工业化的优点，但是其得到的电极产物中铜、铝含量较高，后续除杂难度较大。同时，该方法未对有机物进行有效处置，后续仍需进一步处置。

发明概述

技术问题

[0005] 综上，现行的废旧锂离子电池活性材料分离技术存在生产成本低、环境污染严重，产品性能低等问题，已经成为限制废旧锂离子电池绿色高效回收的技术瓶颈。本领域急需突破一种绿色、环保、高效的活性材料分离技术及装置，实现废旧锂离子电池活性材料的高效清洁预处理。

技术方案

[0006] 针对现有电极极片剥离效率低、成本高、剥离产物品质难以把控等问题，本发明第一目的在于，提供一种废旧电池电极极片的剥离方法，旨在实现废旧电池活性材料的原位无损剥离，提高剥离效率，降低处理成本。

[0007] 本发明第二目的在于，提供一种旧电池电极极片的电极材料的回收提纯方法，旨在从电极极片中获得低集流体、低氟、低有机物残留的高纯电极材料。

[0008] 本发明还包括能够实现所述废旧电池电极极片剥离以及回收的设备。

[0009] 一种废旧电池电极极片的剥离方法，将包含废旧电池电极极片、含水溶剂的混合体系在超声以及臭氧辅助下进行剥离，将电极极片中的集流体和电极材料分离。

[0010] 本发明创新地研究表明，采用超声—臭氧辅助剥离工艺，能够在保证集流体完整的前提下，在常温下实现电池活性材料与集流体的快速分离。剥离所得的活性材料化学结构保持稳定，非常有利于后续的回收或修复工作。此外，剥离过

程中，只有微量的集流体以碎屑的形式混入活性材料，后续可通过简单的酸碱处理达到深度除杂的效果。

- [0011] 本发明所述的剥离工艺具有优异的普适性，特别是对于含有PVDF等疏水粘结剂的电极极片，其仍能够在含水体系中获得优异的剥离效率和效果。此外，本发明方法，无需对极片进行破碎处理，如此不仅能够简化处理工艺，还能够更好地实现集流体的回收利用。
- [0012] 本发明中，所述的废旧电池电极极片为从废旧锂离子电池中拆解分离得到的电极极片。
- [0013] 本发明中，所述的废旧锂离子电池类型没有特别要求。
- [0014] 本发明中，所述的电极极片包括正极片和/或负极片。
- [0015] 本发明中，所述的正极片可以包括正极集流体（如Al箔）以及复合在其表面的正极材料，所述的正极材料包括正极活性材料、粘结剂以及导电剂。所述的正极活性材料没有特别要求，例如可以为 LiMPO_4 、 LiNO_2 中的至少一中，所述的M可以是Fe或Mn，所述的N可以为Ni、Mn、Co中的至少一种。所述的粘结剂可以为水溶性或者非水溶性的粘结剂，例如可以为PVDF。
- [0016] 本发明中，所述的负极片包括负极集流体（如Cu箔）以及复合在其表面的负极材料，所述的负极材料包括负极活性材料、粘结剂以及导电剂，所述的负极活性材料例如包括碳基活性材料、硅基活性材料、硅碳复合材料中的至少一种。所述的碳基活性材料例如可以为石墨。其中的粘结剂可以为水溶性或者非水溶性的粘结剂，例如可以为CMC等。
- [0017] 本发明中，所述的电极极片在进行剥离前可根据需要预先经裁剪处理。
- [0018] 本发明中，所述的电极极片中的正极片以及负极片可以分别剥离，也可一并剥离。
- [0019] 本发明中，所述的含水溶剂为水，或者水—有机溶剂的混合溶剂；所述的有机溶剂为能和水混溶的溶剂；且不能被臭氧所分解。
- [0020] 本发明中，所述的电极极片与含水溶剂的液固比可根据需要进行控制，考虑到处理成本，可以进一步为1~10 mL/g。
- [0021] 本发明中，向所述的混合体系中通入含臭氧气氛，并在超声辅助下进行剥离；

- [0022] 本发明中，在所述的超声以及臭氧辅助的气固液三相反应处理下，有助于显著改善剥离效率和效果。
- [0023] 优选地，含臭氧气氛中的臭氧的浓度在1 vol.%以上；
- [0024] 本发明中，臭氧通入量可根据需要以及制备规模以及效率进行调整，考虑到处理成本，其进一步可以为理论量的0.5–10倍，进一步优选为3–10倍。所述的理论量为将电极片中的粘结剂氧化所需的理论臭氧量。
- [0025] 其可选的通入流量可以在10 mL/min以上，进一步可以在100 mL/min以上，更进一步可以为100~100000 mL/min。
- [0026] 优选地，超声的功率为50~500 W，进一步优选为80~200 W。本发明中，在所述的超出功率下，可以进一步改善超声—臭氧协同效果，有助于进一步协同改善剥离效率和效果。
- [0027] 本发明中，剥离过程中的温度在0 °C以上，例如可以为0~100 °C，考虑到工艺操作便利性，可进一步为15~40 °C；
- [0028] 本发明中，对剥离时间没有特别要求，剥离过程的时间在5 min以上，但考虑到本发明工艺优异的协同剥离效率，可以到技术的效率，剥离时间可控制在10~90 min。
- [0029] 本发明中，所述的剥离方法可基于现有的带有超声的设备中实施。
- [0030] 本发明还提供了一种废旧电池电极极片的电极材料的回收提纯方法，采用本发明所述的剥离方法得到电极材料粗品，将所述的电极材料粗品进行深度脱集流体处理，得到一段处理料，再将一段处理料浆化后进行剪切臭氧辅助脱氟处理，制得纯化的电极材料。
- [0031] 本发明中，可基于已知的工艺，对剥离得到的电极材料粗品进行深度脱集流体处理。例如，深度脱集流体处理的方式为酸处理或碱处理；
- [0032] 本发明中，当所述的电极材料包含正极材料，其深度脱集流体处理的方式为碱处理。其操作步骤例如为：将剥离得到的正极材料粗品置于碱液中进行碱处理，随后固液分离，得到一段处理料。所述的碱液例如为碱金属的氢氧化物的水溶液。

- [0033] 本发明中，当所述的电极材料包含负极材料，其深度脱集流体处理的方式为酸处理。其操作步骤例如为：将剥离得到的负极材料粗品置于酸液中进行酸处理，随后固液分离，得到一段处理料。所述的酸液例如为盐酸、硫酸、硝酸中的至少一种的水溶液。
- [0034] 本发明中，预先将所述的电极材料粗品进行深度脱集流体处理，随后再配合剪切臭氧方式脱氟，通过剪切手段可实现气（臭氧）、液（溶液相）、固（有机质）三相反应的充分传质和反应，改善深度除氟效果，有助于获得高质量的电极材料。
- [0035] 本发明中，一段处理料浆化过程中的溶剂为含水溶剂，考虑到工艺的成分以及三废减排，其可以为剥离后固液分离的母液；
- [0036] 本发明中，一段处理料浆化的浆液中的一段处理料的含量可根据需要调整，例如可以为3~5 g/mL。
- [0037] 本发明中，创新地对一段处理料进行剪切臭氧辅助脱氟处理，如此能够达到深度除氟的效果。
- [0038] 本发明中，所述的剪切臭氧辅助处理指将包含一段处理料的浆液和臭氧经剪切混合装置混合反应的处理过程。所述的剪切混合装置可以是行业内已知的可通过剪切方式实现剪切混合功能的设备。
- [0039] 本发明中，剪切臭氧辅助脱氟处理过程中，可将反应的体系（浆液）循环输入至剪切混合装置和臭氧剪切混合，进行循环处理。
- [0040] 本发明中，循环处理阶段，浆液循环输入端设置在靠近浆液液面处。所述的浆液循环输出端设置在浆液液面之上和/或之下（优选设置在浆液底部）。本发明所述的循环方式可以理解为上入循环式。
- [0041] 本发明中，在保证浆液循环的前提下尽量使所述的输入端靠近浆液液面。优选地，所述的输入端与液面的距离在5 cm以内，优选为2 cm以内。研究表明，该循环处理的方式，能够进一步改善工艺协同性，有助于改善深度除氟效果。
- [0042] 本发明中，所述的浆液底部具体可以为和液面距离在10cm以上的区域。
- [0043] 本发明中，将浆液进行循环处理，进一步配合所述的上入式循环方式的联合，如此能够深度脱氟效果。

- [0044] 本发明中，剪切臭氧辅助脱氟处理阶段的臭氧鼓入量为理论量的1~10倍，进一步优选为2~5倍；所述的理论量指将体系中的有机含氟成分完全转换为无机氟的理论量。其流量可根据需要调整，例如可以在10 mL/min以上，进一步可以在100 mL/min以上，更进一步步可以为100~100000 mL/min。
- [0045] 优选地，剪切臭氧辅助脱氟处理阶段的剪切速率为1000~6000 r/min；
- [0046] 优选地，剪切臭氧辅助脱氟处理阶段的反应温度为20~60 ℃；
- [0047] 优选地，剪切臭氧辅助脱氟处理阶段的反应时间>30 min；
- [0048] 优选地，剪切臭氧辅助脱氟处理完成后进行固液分离分别得到纯化的电极材料和含氟、含锂废液；上述含氟含锂废液经除氟剂除氟后分别得到氟化物沉淀及含锂溶液。
- [0049] 本发明中，所述的剥离过程可以基于常规的带有超声功能的设备实现，剪切臭氧处理过程也可基于常规的剪切气液混合设备实现。
- [0050] 本发明中，为了使技术方案更好的工业应用，本发明还设计了一套利于工业化应用的高集成的能够实施所述回收提纯方法的废旧电池电极极片剥离以及回收提纯装置，包括箱体，所述箱体设有进料口、出料口（10）和反应区，在进料口设有下料仓(2)和下料电机(1)，在出料口设有集流体卸料皮带(11)，所述箱体内设有依次经过进料口、反应区和出料口的传送机构；
- [0051] 所述反应区内有液相反应体系，所述反应区的底部设有活性材料卸料口(13)，在活性材料卸料口(13)处设有活性材料卸料泵(12)和活性材料卸料阀门(14)，传送机构从反应区的液相反应体系中穿过，所述反应区还连接有强制循环泵(3)、气液剪切混合装置和超声发生装置(15)；
- [0052] 所述气液剪切混合装置包括带有臭氧入口（4）、溶液入口和溶液出口的剪切混合装置(5)、和溶液入口连接的循环输入管路，以及和溶液出口连接的循环输出管路(气液混合管道6)，所述的循环输入管路的输入端(19)设置在反应区的液相反应体系液面以及液面以下；所述的循环输出管路的喷口(7)设置在反应区的上部、底部或者侧部；
- [0053] 所述传送机构包括传动链条(9)、链条导轮(16)、装料料仓(8)、链条传动电机(17)和主动轮(18)，多个链条导轮(16)与箱体固定连接，传动链条(9)呈闭环套接在

各链条导轮(16)上，在传动链条(9)的各个节段上设有装料料仓(8)，所述传动链条(9)通过链条传动电机(17)以及主动轮(18)驱动。

[0054] 本发明所述的装置，其将超声、臭氧氧化及剪切过程深度耦合，可实现正、负极活性材料的原位无损剥离以及残留集流体、有机物及有机氟的深度脱除。

[0055] 本发明所述的设备，其主要包括上料装置（1，2）、下料装置（10，11；12，13，14）、超声装置（15）、链条传动装置（16，17，18）以及剪切装置（5）等组成。所述的设备在工作过程中，电池电极极片经下料仓（2）进入装料料仓（8），并随着链条传动（9）进入反应区域。反应过程中同时开启超声装置（15）和剪切装置（5）并持续通入臭氧。反应过程中臭氧由臭氧入口（4）和由输入端循环输入的浆料一并进入剪切机高速旋转部位，从而实现气液固三相的充分混合，之后将混合均匀后的气液固三相经混合物喷口（7）喷入反应室内，对电池极片进行冲刷，进一步加快活性材料的脱落。反应结束后，集流体和活性材料分别经集流体出口（10）和活性物质卸料口（13）排出。

[0056] 本发明中，所述的输入端(19)在保证浆料输入的前期下尽量靠近浆料液面。优选地，所述的输入端插入反应溶液体系液面内部，并距离液面下表面的距离控制在5 cm以下，优选为2 cm以下。

有益效果

[0057] 本发明创新地采用超声—臭氧辅助剥离工艺实现电池活性材料的无损原位剥离。反应过程中不涉及高价、有毒试剂，具有良好的经济技术指标。不同于传统热解工艺，该反应在常温下即可进行，且不会产生含氟有害气体。此外，该工艺反应过程中铜箔、铝箔化学性质几乎不会发生改变，因此后续通过简单的酸浸或碱浸即可实现铜、铝的深度脱除，非常有利于电池材料中有价元素的提取或电池材料的直接修复。

[0058] 本发明中，剥离得到的电极材料经残留集流体脱除以及后续的剪切臭氧除氟处理后可得到纯净电极活性材料。剪切的引入可以极大改善除氟效果，进一步配合剪切臭氧处理阶段的循环方式的控制，可达到深度除氟及降解有机物的目的。

附图说明

[0059] 图1：本发明的工艺流程图。

[0060] 图2为循环处理示意图，其中，左图为下入式循环方式示意图；右图为上入式循环方式示意图；

[0061] 图3：本发明所述的超声辅助臭氧高高效剥离电池活性材料的装置示意图。

[0062] 1下料电机；2下料仓；3强制循环泵；4臭氧入口；5剪切混合装置；6气液混合管道；7气液混合物喷口；8装料料仓；9传动链条；10集流体（铜箔或铝箔）出口；11集流体卸料皮带；12活性材料卸料泵；13活性材料卸料口；14活性材料卸料阀门；15超声发生装置；16链条导轮；17链条传动电机；18主动轮。19循环输入管路的输入端。

[0063] 本发明的工艺过程原理详述如下：

[0064] （1）有机物的分解与脱除

[0065] 废旧锂离子电池中的有机物主要包括电解液及粘结剂。其中PVDF的降解反应如下：

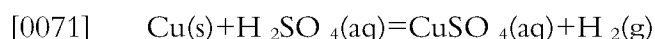


[0067] 此外，臭氧还可在水溶液体系中产生一定量的羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ），其可进一步与PVDF等有机物发生反应，以PVDF为例：

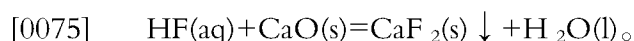
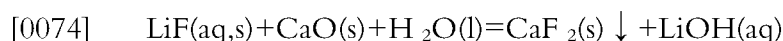


[0069] 电解液的主要成分为碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸丙烯酯（PC）和碳酸二乙酯（DEC），以上物质均为碳氢化合物，其均会在臭氧的作用下分解为 CO_2 和 H_2O 。

[0070] （2）铜、铝的深度脱除



[0073] （3）锂的提取与氟的开路（以 CaO 为脱氟剂）



本发明的实施方式

[0076] 本发明所述的回收工艺，其步骤例如为：

[0077] （1）放电

[0078] 将废旧锂离子电池置于饱和氯化钠或硫酸钠溶液中放电完全后备用。

[0079] （2）电池拆解

[0080] 将步骤（1）中所述废旧电池通过人工或机械拆除分离得到负极和正积极片。

[0081] （3）超声辅助臭氧剥离电极活性材料

[0082] 将步骤（2）中所述电池极片分别置于充满水的超声槽中。开启超声设备并通入一定流量的臭氧气体反应一定时间后分别得到集流体（铜箔或铝箔）、电池活性材料（正极活性材料或负极活性材料）和正极活性材料超声后液A和负极活性材料超声后液B。

[0083] （4）铜、铝深度脱除

[0084] 正极活性材料进一步通过碱浸深度脱除残留铝箔碎屑；负极活性材料则可在一定条件下酸浸达到深度脱除铜的目的。

[0085] （5）剪切辅助臭氧条件下氟的脱除及残留电解液的降解

[0086] 将步骤（4）中除杂后正极活性材料与超声后液A、负极活性材料与超声后液B分别置于剪切强化反应装置内并持续通入臭氧反应一定时间。正极活性材料剪切反应过程中物料循环方式采用上进下出。

[0087] （6）溶液体系Li的提取及氟的开路

[0088] 将步骤（5）中得到的溶液循环利用，待溶液中 Li^+ 、 F^- 富集到一定程度后向溶液中加入一定量的除氟剂，从而将溶液中的 F^- 转化为更加稳定的氟化物沉淀，同时生成溶解度更大的锂盐。

[0089] 步骤（3）中所述的臭氧浓度为1–100 vol.%，其通入时间为15–90 min。

[0090] 步骤（3）中所述的电池极片与水相的体积比为1:10~1:1。

[0091] 步骤（3）中所述操作温度为0~100 °C，进一步优选为15~40 °C。

[0092] 步骤（3）中所述的超声功率为50~500 W。

[0093] 步骤（5）中所述操的剪切过程物料循环方式为上进下出，剪切速率为1000–6000 r/min。

[0094] 步骤(5)中所述剪切过程反应温度为20~60℃,反应液固比为3~5,反应时间>30 min。

[0095] 下面以实例说明本发明的实质内容,但本发明的保护范围并不限于此。

[0096] 以下案例中,所述的液固比的单位均指mL/g;

[0097] 以下案例中,所述的电池中的集流体以及粘结剂等成分均可以是行业内常规的,例如,正极集流体可以为Al箔,粘结剂为PVDF。所述的负极片的集流体可以为Cu箔,粘结剂为油性或水性粘结剂,如CMC。以下为具体案例:

[0098] 实施例1(磷铁正极剥离)

[0099] 步骤一:将废旧磷酸铁锂电池拆解分别得到正极片和负极。将所得正极片裁剪为边长为2 cm左右的小片并置于充满水的超声槽(可以采用常规的超声槽)中。之后,开启超声设备(100 W)通入500 mL/min的臭氧在常温下反应30 min得到铝箔、正极活性材料和超声后液。

[0100] 步骤二:将超声剥离后的正极活性材料置于液碱反应槽中,在温度40℃、液固比4:1的条件下反应30 min得到深度除铝后的正极活性材料。

[0101] 步骤三:将步骤二中深度除铝后的正极活性材料与步骤一所得的超声后液在容器中混合得到混合溶液,并采用上入式的循环方式(示意图见图2右图,其循环输入口设置在距离混合溶液液面小于或等于2cm处),将混合溶液在剪切混合设备(本案例例如选用FULAI FL40Z)中和臭氧剪切混合,并循环至混合溶液的底部(距离液面的距离在10 cm以上),进行循环处理反应30 min,反应过程中持续通入臭氧(500 mL/min)。循环反应阶段的温度为40℃、反应液固比3:1、剪切机转速3000 r/min。反应结束后得到纯净的电池活性材料和浸出液。

[0102] 经化学检测及计算,原料中Li的含量为5.45%,F的含量2.64%,有机碳含量为2.82%,正极材料的物相为 LiFePO_4 。经步骤一处理后正极活性材料的剥离率为99.01%,所得正极材料中Al的含量为0.29%,F的含量为2.54%,Li的含量为4.25%,有机碳含量为2.14%。经步骤二处理后Al的含量降低至0.0085%,其余组分含量基本不变。经步骤三处理后正极材料中F的含量降低至0.014%,Li的含量降低至3.45%,有机碳含量降低至0.021%,深度除杂后正极活性材料的主要物相为 $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.7}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.3}\text{PO}_4$ 。

[0103] 实施例2（三元正极剥离）

[0104] 步骤一：将废旧三元锂离子电池拆解分别得到正极片和负极。将所得正极片裁剪为边长为2cm左右的小片并置于充满水的超声槽中。之后，开启超声设备（100 W）并通入500 mL/min的臭氧反应30min得到铝箔、正极活性材料和超声后液。

[0105] 步骤二：将超声剥离后的正极活性材料置于液碱反应槽中，在温度40℃、液固比4：1的条件下反应30 min得到深度除铝后的电池活性材料。

[0106] 步骤三：将步骤二中深度除铝后的正极活性材料与步骤一所得的超声后液在容器中混合得到混合溶液，并采用上入式的循环方式（示意图见图2右图，其循环输入口设置在距离混合溶液液面小于或等于2cm处），将混合溶液在剪切混合设备（本案例例如选用FULAI FL40Z）中和臭氧剪切混合，并循环至混合溶液的底部（距离液面的距离在10cm以上），进行循环处理反应90 min，反应过程中持续通入臭氧（500 mL/min）。循环反应阶段的温度为25℃、反应液固比3:1、剪切机转速3500 r/min。反应结束后得到纯净的电池活性材料和浸出液。

[0107] 经化学检测及计算，原料中Li的含量为4.58%，F的含量3.01%，有机碳含量为2.08%。经步骤一处理后正极活性材料的剥离率为99.21%，所得正极材料中Al的含量为0.19%，F的含量为2.57%，Li的含量为3.98%，有机碳含量为1.75%。经步骤二处理后Al的含量降低至0.0094%，其余组分含量基本不变。经步骤三处理后正极活性材料中F的含量降低至0.014%，Li的含量降低至3.45%，有机碳含量降低至0.015%。全流程中Ni、Co、Mn的浸出率均低于2.5%。

[0108] 实施例3（负极剥离）

[0109] 步骤一：将废旧磷酸铁锂电池拆解分别得到正极片和负极片（活性成分为石墨）。将负极片裁剪为边长为2 cm左右的小片并置于充满水的超声槽中。之后，开启超声设备（80 W）在常温下反应20 min得到铜箔、负极活性材料和超声后液。

[0110] 步骤二：将超声剥离后的负极活性材料置于稀硫酸反应槽中，在温度40℃、液固比4：1的条件下反应30 min得到深度除铜后的电池活性材料。

- [0111] 步骤三：将步骤二中深度除铝后的正极活性材料与步骤一所得的超声后液在容器中混合得到混合溶液，并采用上入式的循环方式（示意图见图2右图，其循环输入口设置在距离混合溶液液面小于或等于2cm处），将循环的混合溶液在剪切混合设备（本案例例如选用FULAI FL40Z）中和臭氧剪切混合，并循环至混合溶液的底部（距离液面的距离在10cm以上），进行循环处理反应90 min，反应过程中持续通入臭氧（500 mL/min）。循环反应阶段的温度为25 °C、反应液固比3:1、剪切机转速3000 r/min。反应结束后得到纯净的负极活性材料和浸出液。
- [0112] 经化学检测及计算，原料中有机碳含量为1.02%。经步骤一处理后负极活性材料的剥离率为99.25%，所得正极材料中Cu的含量为0.19%，有机碳含量0.87%。经步骤二处理后Cu的含量降低至0.0024%。经步骤三处理后负极活性材料中有机碳的残留率为0.047%。
- [0113] 实施例4（沉氟、提锂）
- [0114] 将实施例1和实施例2步骤三中所得浸出液混合均匀，并向其中加入沉氟理论量的1.3倍CaO并在60 °C下反应75 min后过滤分别得到含Li溶液和CaF₂沉淀。之后，在常温下向上述含Li溶液中持续通入CO₂30min后得到LiHCO₃溶液。LiHCO₃溶液在90 °C下脱碳60 min后经过滤、洗涤、干燥得到Li₂CO₃。经计算，F的沉淀率为96.24%，碳酸锂的直收率和纯度分别为84.57%和99.81%。
- [0115] 实施例5
- [0116] 和实施例1相比，区别仅在于，步骤一中正极活性材料剥离过程中超声功率为300 W。
- [0117] 经化学检测及计算，步骤一处理所得的正极活性材料的剥离率为98.12%。正极片有明显的穿孔现象，所得正极材料中Al的含量为2.13%，F的含量为2.05%，Li的含量为5.38%，有机碳含量降低至1.95%。经步骤二处理后Al的含量降低至0.012%，其余组分含量基本不变。经步骤三处理后F的含量降低至0.015%，Li的含量降低至3.55%，有机碳含量降低至0.019%。经以上步骤处理后的电池正极活性材料的主要物相为 $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.7}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.3}\text{PO}_4$ 。
- [0118] 实施例6

[0119] 和实施例1相比，区别仅在于，步骤三中，改变循环方式为下入式，具体为，将实施例1的输入端设置成输出端，输出端设置成输入端（循环方式例如见图2左图）。

[0120] 经化学检测及计算，步骤一处理所得的正极活性材料的剥离率为99.01%，所得正极材料中Al的含量为0.29%，F的含量为2.54%，Li的含量为4.25%，有机碳含量降低至2.68%。经步骤二处理后Al的含量降低至0.0078%，其余组分含量基本不变。经步骤三处理后F的含量为0.12%，Li的含量降低至3.33%，有机碳含量降低至0.11%。经以上步骤处理后的电池正极活性材料的主要物相为 $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.2}^{\text{III}}\text{PO}_4$ 。

[0121] 对比例1（单独超声）

[0122] 和实施例1相比，区别仅在于，步骤一中，正极活性材料剥离过程中未通入臭氧。

[0123] 经化学检测及计算，步骤一处理所得的正极活性材料的剥离率为30.12%，所得正极材料中Al的含量为0.27%，F的含量为2.55%，Li的含量为5.01%，有机碳含量为2.64%。经步骤二处理后Al的含量降低至0.0072%，其余组分含量基本不变。经步骤三处理后F的含量降低至0.013%，Li的含量降低至3.52%，有机碳含量降低至0.09%。经以上步骤处理后的电池正极活性材料的主要物相为 $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.1}^{\text{III}}\text{PO}_4$ 。

[0124] 对比例2（单独臭氧）

[0125] 和实施例1相比，区别仅在于，步骤一中，正极活性材料剥离过程中未开启超声设备。

[0126] 经化学检测及计算，步骤一处理所得的正极活性材料的剥离率为8.12%，所得正极材料中Al的含量为0.12%，F的含量为2.58%，Li的含量为5.38%，有机碳含量降低至2.44%。经步骤二处理后Al的含量降低至0.0066%，其余组分含量基本不变。经步骤三处理后F的含量降低至0.014%，Li的含量降低至3.64%，有机碳含量降低至0.07%。经以上步骤处理后的电池正极活性材料的主要物相为 $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.2}^{\text{III}}\text{PO}_4$ 。

[0127] 对比例3

[0128] 和实施例1相比，区别仅在于，步骤一中正极活性材料剥离过程中通入气体为相同流速的空气。

[0129] 经化学检测及计算，步骤一处理所得的正极活性材料的剥离率为5.12%，所得正极材料中Al的含量为0.13%，F的含量为2.38%，Li的含量为5.02%，机碳含量降低至2.38%。经步骤二处理后Al的含量降低至0.0058%，其余组分含量基本不变。经步骤三处理后F的含量降低至0.014%，Li的含量降低至3.64%，机碳含量降低至0.07%。经以上步骤处理后的电池正极活性材料的主要物相为 $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.2}^{\text{III}}\text{PO}_4$ 。

[0130] 对比例4

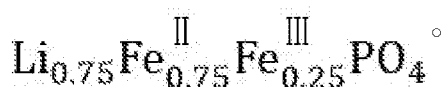
[0131] 和实施例1相比，区别仅在于，步骤三中的剪切反应过程中通入的气体为同等流速的空气。

[0132] 经化学检测及计算，经步骤一处理后正极活性材料的剥离率为99.21%，所得正极材料中Al的含量为0.19%，F的含量为2.58%，Li的含量为4.33%，有机碳含量为2.34%。经步骤二处理后Al的含量降低至0.0078%，其余组分含量基本不变。经步骤三处理后正极材料中F的含量降低至2.25%，Li的含量降低至3.58%，有机碳含量降低至1.98%，深度除杂后正极活性材料的主要物相为 $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.2}^{\text{III}}\text{PO}_4$ 。

[0133] 对比例5

[0134] 和实施例1相比，区别仅在于，步骤三中，采用常规的循环泵替换所述的剪切混合设备。

[0135] 经化学检测及计算，步骤一处理所得的正极活性材料的剥离率为99.01%，所得正极材料中Al的含量为0.29%，F的含量为2.54%，Li的含量为4.25%，有机碳含量降低至2.78%。经步骤二处理后Al的含量降低至0.0085%，其余组分含量基本不变。经步骤三处理后F的含量为0.54%，Li的含量降低至3.45%，有机碳含量降低至0.19%。经以上步骤处理后的电池正极活性材料的主要物相为



[0136] 第二、采用如图3所示的高集成设备的实施方案

[0137] 如图3所示：所述的废旧电池电极极片剥离以及回收提纯装置，包括箱体，所述箱体设有进料口、出料口（10）和反应区，在进料口设有下料仓(2)和下料电

机(1)，在出料口设有集流体卸料皮带(11)，所述箱体内部设有依次经过进料口、反应区和出料口的传送机构；

[0138] 所述反应区内有液相反应体系，所述反应区的底部设有活性材料卸料口(13)，在活性材料卸料口(13)处设有活性材料卸料泵(12)和活性材料卸料阀门(14)，传送机构从反应区的液相反应体系中穿过，所述反应区还连接有强制循环泵(3)、气液剪切混合装置和超声发生装置(15)；

[0139] 所述气液剪切混合装置包括带有臭氧入口(4)、溶液入口和溶液出口的剪切混合装置(5)、和溶液入口连接的循环输入管路，以及和溶液出口连接的循环输出管路(气液混合管道6)，所述的循环输入管路的输入端(19)设置在反应区的液相反应体系液面以及液面以下；所述的循环输出管路的喷口(7)设置在反应区的上部、底部或者侧部；

[0140] 所述传送机构包括传动链条(9)、链条导轮(16)、装料料仓(8)、链条传动电机(17)和主动轮(18)，多个链条导轮(16)与箱体固定连接，传动链条(9)呈闭环套接在各链条导轮(16)上，在传动链条(9)的各个节段上设有装料料仓(8)，所述传动链条(9)通过链条传动电机(17)以及主动轮(18)驱动。

[0141] 在工作过程中，电池电极极片经下料仓(2)进入装料料仓(8)，并随着链条传动(9)进入反应区域。反应过程中同时开启超声装置(15)和剪切装置(5)并持续通入臭氧。反应过程中臭氧由臭氧入口(4)进入剪切机高速旋转部位，从而实现气液固三相的充分混合，之后将混合均匀后的气液固三相经混合物喷口(7)喷入反应室内，对电池极片进行冲刷，进一步加快活性材料的脱落。反应结束后，集流体和活性材料分别经集流体出口(10)和活性物质卸料口(13)排出。

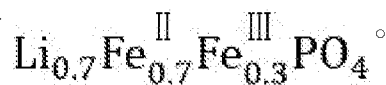
[0142] 本发明中，所述的输入端(19)在保证浆料输入的前期下尽量靠近浆料液面。优选地，所述的输入端插入反应溶液体系液面内部，并距离液面下表面的距离控制在5cm以下，优选为2cm以下。

[0143] 实施例7

[0144] 和实施例1相比，区别在于，步骤一在图3设备中，开启超声，并通过臭氧入口输入臭氧，进行超声臭氧处理，其他条件同实施例1；其中，剥离时间可通过控制链条传动速度加以调控。

[0145] 且步骤三：将步骤二中深度除铝后的正极活性材料与步骤一所得的超声后液混合后采用图2（右）的设备加以处理，其中剪切混合装备型号为创悦ONG-403-2。其他操作和参数均同实施例1。

[0146] 经处理后正极活性材料的剥离率为99.08%，所得正极材料中Al的含量为0.23%，F的含量为0.54%，Li的含量为4.25%，有机碳含量为1.05%。经步骤二处理后Al的含量降低至0.0085%，其余组分含量基本不变。经步骤三处理后正极材料中F的含量降低至0.013%，Li的含量降低至3.58%，有机碳含量降低至0.019%，深度除杂后正极活性材料的主要物相为



权利要求书

- [权利要求 1] 一种废旧电池电极极片的剥离方法，其特征在于，将包含废旧电池电极极片、含水溶剂的混合体系在超声以及臭氧辅助下进行剥离，将电极极片中的集流体和电极活性材料分离。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的废旧电池电极极片的剥离方法，其特征在于，所述的废旧电池电极极片为从废旧锂离子电池中拆解分离得到的电极极片；
优选地，所述的电极极片包括正极片和/或负极片。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的废旧电池电极极片的剥离方法，其特征在于，所述的含水溶剂为水，或者水—有机溶剂的混合溶剂；所述的有机溶剂为能和水混溶的溶剂；且不能被臭氧所分解；
优选地，所述的电极极片与含水溶剂的液固比为1~10 mL/g。
- [权利要求 4] 如权利要求1~3任一项所述的废旧电池电极极片的剥离方法，其特征在于，向所述的浆液中通入含臭氧气氛，并在超声辅助下进行剥离；
优选地，含臭氧气氛中的臭氧的浓度在1 vol.%以上；
优选地，超声的功率为50~500 W；
优选地，剥离过程中的温度在0 °C以上，优选为0~100 °C，进一步优选为15~40 °C；
优选地，剥离过程的时间在5 min以上，优选为10~90 min。
- [权利要求 5] 一种废旧电池电极极片电极材料的回收提纯方法，其特征在于，采用权利要求1~4任一项所述的剥离方法得到电极材料粗品，将所述的电极材料粗品进行深度脱集流体处理，得到一段处理料，再将一段处理料浆化后进行剪切臭氧辅助脱氟处理，制得纯化的电极材料。
- [权利要求 6] 如权利要求5所述的废旧电池电极极片电极材料的回收提纯方法，其特征在于，深度脱集流体处理的方式为酸处理或碱处理；

优选地，当所述的电极材料包含正极材料，其深度脱集流体处理的方式为碱处理；当所述的电极材料包含负极材料，其深度脱集流体处理的方式为酸处理。

[权利要求 7]

如权利要求5所述的废旧电池电极极片电极材料的回收提纯方法，其特征在于，一段处理料浆化过程中的溶剂为含水溶剂，优选为剥离后固液分离的母液；

优选地，一段处理料浆化的浆液中的一段处理料的含量为3-5 g/mL。

[权利要求 8]

如权利要求5~7任一项所述的废旧电池电极极片电极材料的回收提纯方法，其特征在于，所述的剪切臭氧辅助处理指将包含一段处理料的浆液和臭氧经剪切混合装置混合反应的处理过程；

优选地，剪切臭氧辅助脱氟处理过程中，可将浆液循环输入至剪切混合装置和臭氧剪切混合，进行循环处理；

优选地，循环处理阶段，浆液循环输入端设置在靠近浆液液面处；

所述的浆液循环输出端设置在浆液液面之上和/或之下；

优选地，将浆液循环输入的输入端设置在浆液液面以及以下；优选地，所述的输入端与液面的距离在5cm以内，优选为2cm以内。

[权利要求 9]

如权利要求8所述的废旧电池电极极片的电极材料的回收提纯方法，其特征在于，剪切臭氧辅助脱氟处理阶段的臭氧鼓入量为理论量的1-10倍，进一步优选为2-5倍；

优选地，剪切臭氧辅助脱氟处理阶段的剪切速率为1000~6000 r/min；

优选地，剪切臭氧辅助脱氟处理阶段的反应温度为10~60 °C；

优选地，剪切臭氧辅助脱氟处理阶段的反应时间>30 min；

优选地，剪切臭氧辅助脱氟处理完成后进行固液分离分别得到纯化的电极材料和含氟、含锂废液；上述含氟含锂废液经除氟剂除氟后分别得到氟化物沉淀及含锂溶液。

[权利要求 10]

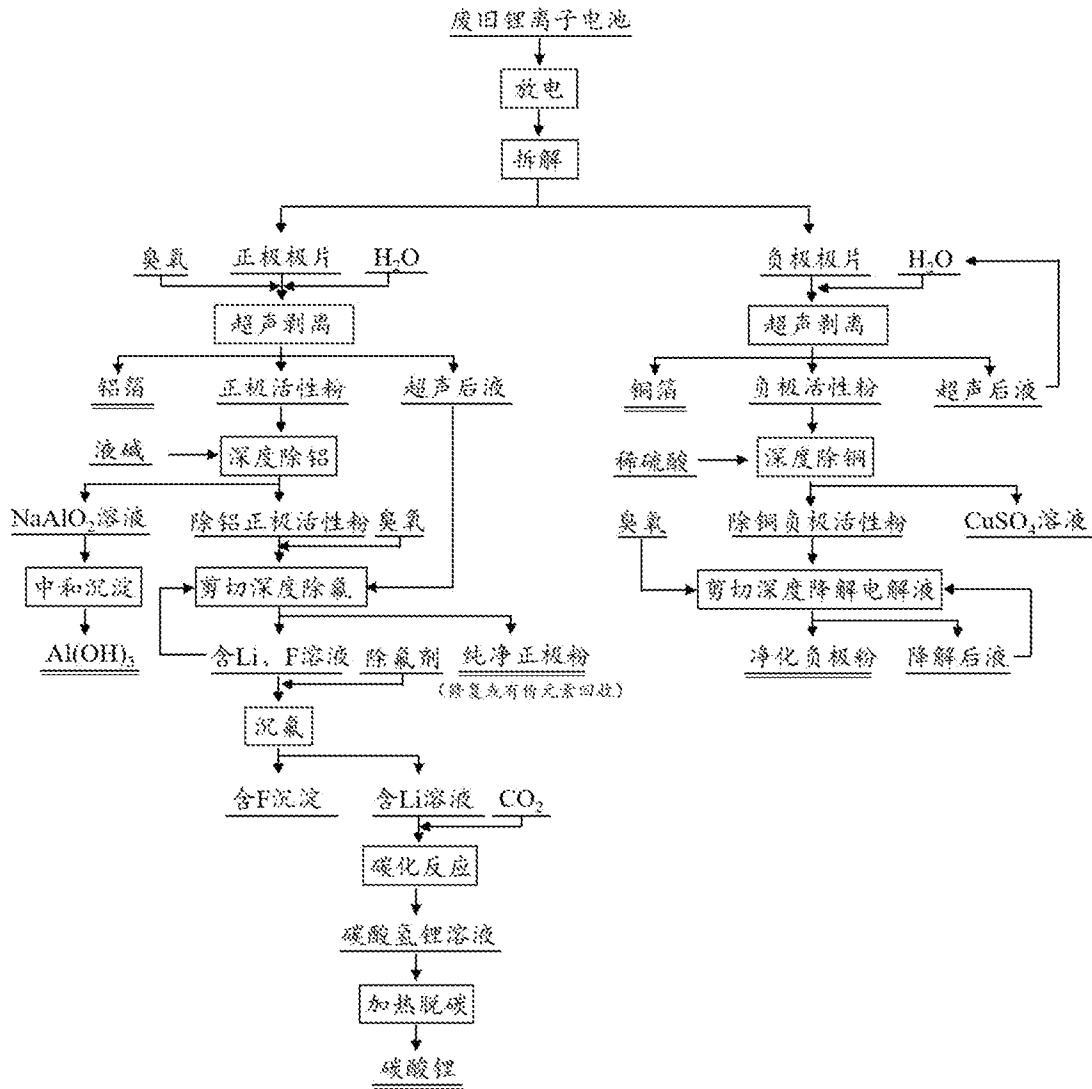
一种5~9任一项所述回收提纯方法的废旧电池电极极片剥离以及回收提纯装置，其特征在于，包括箱体，所述箱体设有进料口、出料口（10）和反应区，在进料口设有下料仓(2)和下料电机(1)，在出料口设有集流体卸料皮带(11)，所述箱体内设有依次经过进料口、反应区和出料口的传送机构；

所述反应区内有液相反应体系，所述反应区的底部设有活性材料卸料口(13)，在活性材料卸料口(13)处设有活性材料卸料泵(12)和活性材料卸料阀门(14)，传送机构从反应区的液相反应体系中穿过，所述反应区还连接有强制循环泵(3)、气液剪切混合装置和超声发生装置(15)；

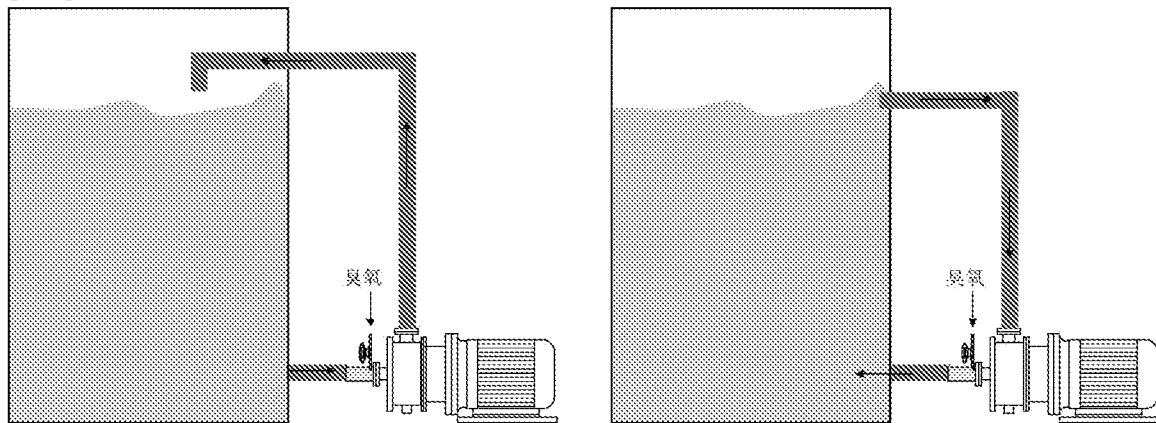
所述气液剪切混合装置包括带有臭氧入口（4）、溶液入口和溶液出口的剪切混合装置(5)、和溶液入口连接的循环输入管路，以及和溶液出口连接的循环输出管路(气液混合管道6)，所述的循环输入管路的输入端(19)设置在反应区的液相反应体系液面以及液面以下；所述的循环输出管路的喷口(7)设置在反应区的上部、底部或者侧部；

所述传送机构包括传动链条(9)、链条导轮(16)、装料料仓(8)、链条传动电机(17)和主动轮(18)，多个链条导轮(16)与箱体固定连接，传动链条(9)呈闭环套接在各链条导轮(16)上，在传动链条(9)的各个节段上设有装料料仓(8)，所述传动链条(9)通过链条传动电机(17)以及主动轮(18)驱动。

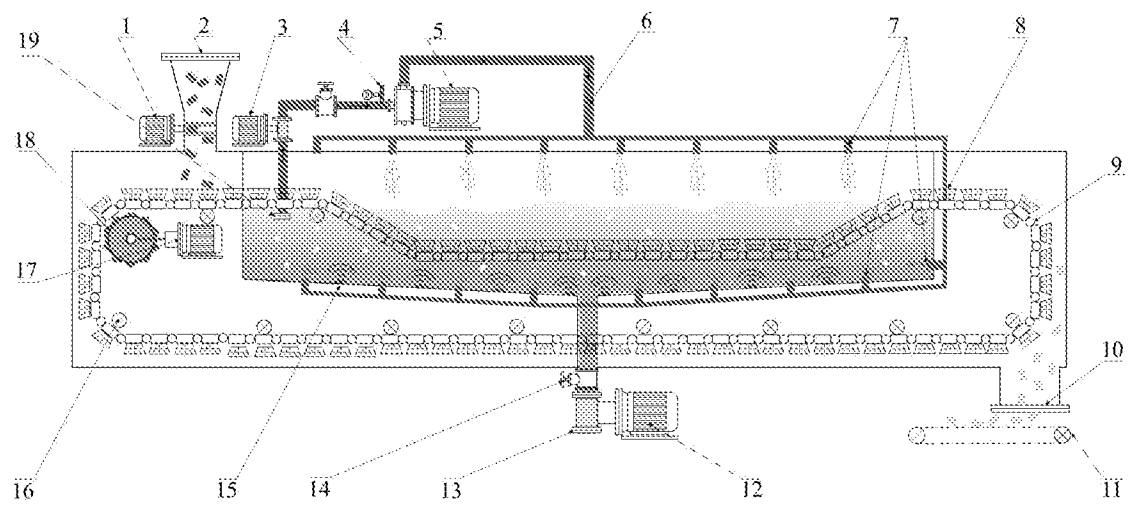
[图1]



[图2]



[图3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/107251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/54(2006.01)i; H01M6/52(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: H01M10/-; H01M6/-

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)

CNXTX, CNKI, Web of Science, ENTXT, VCN, DWPI: 电极, 回收, 臭氧, 超氧, 氧化, 粘结剂, 结合剂, 超声, 声波, 剪切, 剪裁, 切削变形, 搅拌, 聚偏氟乙烯, 偏二氟乙烯, +sonic, ultrasound, PVDF, ozone, superoxide, binder?, bond+ agent?, shear +, cut+, deform+, stir+, polyvinylidene fluoride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 118040129 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 14 May 2024 (2024-05-14) description, paragraphs 140-145, and embodiment 1, and figures 1-3	1-10
Y	CN 107317064 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 03 November 2017 (2017-11-03) description, embodiment 1, and figures 1-4	1-9
Y	CN 109037821 A (SHENZHEN QIANHAI HONGYUAN HOLDING CO., LTD.) 18 December 2018 (2018-12-18) description, paragraph 18	1-9
Y	CN 106910889 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 30 June 2017 (2017-06-30) description, paragraphs 11-72, and figure 1	5-9
Y	CN 103151519 A (TONGJI UNIVERSITY) 12 June 2013 (2013-06-12) description, paragraphs 6-10	5-9
A	CN 115210935 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 18 October 2022 (2022-10-18) description, paragraphs 69-88, and figure 2	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

24 September 2024

Date of mailing of the international search report

27 September 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/CN2024/107251

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	118040129	A	14 May 2024	None			
CN	107317064	A	03 November 2017	None			
CN	109037821	A	18 December 2018	None			
CN	106910889	A	30 June 2017	CN	106910889	B	23 July 2019
CN	103151519	A	12 June 2013	None			
CN	115210935	A	18 October 2022	WO	2022035053	A1	17 February 2022
				US	2023139010	A1	04 May 2023
				KR	20220021287	A	22 February 2022
				JP	2023521735	A	25 May 2023
				JP	7406006	B2	26 December 2023
				EP	4120431	A1	18 January 2023
				EP	4120431	A4	27 September 2023
				IN	202217057128	A	28 July 2023

A. 主题的分类

H01M10/54(2006.01)i; H01M6/52(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: H01M10/-; H01M6/-

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, Web of Science, ENTXT, VCN, DWPI: 电极, 回收, 臭氧, 超氧, 氧化, 粘结剂, 结合剂, 超声, 声波, 剪切, 剪裁, 切削变形, 搅拌, 聚偏氟乙烯, 偏二氟乙烯, +sonic, ultrasound, PVDF, ozone, superoxide, binder?, bond+ agent?, shear+, cut+, deform+, stir+, polyvinylidene fluoride

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 118040129 A (中南大学) 2024年5月14日 (2024 - 05 - 14) 说明书第140-145段, 实施例1, 附图1-3	1-10
Y	CN 107317064 A (中南大学) 2017年11月3日 (2017 - 11 - 03) 说明书实施例1, 附图1-4	1-9
Y	CN 109037821 A (深圳市前海泓远控股有限公司) 2018年12月18日 (2018 - 12 - 18) 说明书第18段	1-9
Y	CN 106910889 A (中南大学) 2017年6月30日 (2017 - 06 - 30) 说明书第11-72段, 附图1	5-9
Y	CN 103151519 A (同济大学) 2013年6月12日 (2013 - 06 - 12) 说明书第6-10段	5-9
A	CN 115210935 A (株式会社LG新能源) 2022年10月18日 (2022 - 10 - 18) 说明书第69-88段, 附图2	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

2024年9月24日

国际检索报告邮寄日期

2024年9月27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

宋乐园

电话号码 (+86) 010-53960359

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/CN2024/107251

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	118040129	A	2024年5月14日	无			
CN	107317064	A	2017年11月3日	无			
CN	109037821	A	2018年12月18日	无			
CN	106910889	A	2017年6月30日	CN	106910889	B	2019年7月23日
CN	103151519	A	2013年6月12日	无			
CN	115210935	A	2022年10月18日	WO	2022035053	A1	2022年2月17日
				US	2023139010	A1	2023年5月4日
				KR	20220021287	A	2022年2月22日
				JP	2023521735	A	2023年5月25日
				JP	7406006	B2	2023年12月26日
				EP	4120431	A1	2023年1月18日
				EP	4120431	A4	2023年9月27日
				IN	202217057128	A	2023年7月28日