

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 19 日 (19.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/254863 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 20/20 (2006.01) **C22B 26/12** (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) **C22B 7/00** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/100789

(22) 国际申请日: 2023 年 6 月 16 日 (16.06.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (**GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 李爱霞 (**LI, Aixia**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。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, 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))。

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING LITHIUM-ION SIEVE PARTICLES, AND USE OF LITHIUM-ION SIEVE PARTICLES

(54) 发明名称: 锂离子筛颗粒的制备方法及其应用

(57) **Abstract:** The present disclosure belongs to the technical field of extraction of lithium from a salt lake. Disclosed are a method for preparing lithium-ion sieve particles, and the use of lithium-ion sieve particles. The method comprises: mixing a lithium-ion sieve powder, a binder and a pore forming agent, and then extruding and granulating same, so as to obtain porous particles; placing carbon fibers in a strong oxidizing solution to undergo a first heat treatment, taking same out, and cleaning and drying same, so as to obtain modified carbon fibers; and placing the modified carbon fibers in a silane coupling agent solution to undergo a second heat treatment, so as to obtain a turbid liquid, adding the porous particles to the turbid liquid, mixing same until uniform, subjecting same to a third heat treatment, and filtering and drying same, so as to obtain lithium-ion sieve particles.

(57) 摘要: 本公开属于盐湖提锂技术领域, 公开了一种锂离子筛颗粒的制备方法及其应用, 将锂离子筛粉体、粘结剂、造孔剂混合后进行挤出造粒, 得到多孔颗粒物; 将碳纤维丝置于强氧化性溶液中进行第一次加热处理, 取出碳纤维丝并清洗干燥, 得到改性碳纤维丝; 将改性碳纤维丝置于硅烷偶联剂溶液中进行第二次加热处理, 得到悬浊液, 往悬浊液中加入多孔颗粒物混匀, 进行第三次加热处理, 经过滤、干燥, 即得锂离子筛颗粒。

WO 2024/254863 A1

锂离子筛颗粒的制备方法及其应用

技术领域

本公开属于盐湖提锂技术领域，具体涉及一种锂离子筛颗粒的制备方法及其应用。

背景技术

盐湖锂资源占世界锂资源工业储量的 69%以上，世界盐湖锂资源主要分布于南美，北美和亚洲；盐湖地区往往人口稀少，基础设施尚不完善，能源供应不充足，因此给开发利用这些锂资源带来了严重的制约。从卤水中提取锂的方法主要有蒸发结晶法、沉淀法、萃取法、吸附法、煅烧法、膜分离法等多种方法。

其中，吸附法是利用锂选择性吸附剂分离和提取锂，尤其适用于高 Mg/Li 的盐湖卤水，该方法的关键在于吸附剂材料的选择。通常，吸附剂材料可归纳为有机吸附剂和无机吸附剂两大类，有机吸附剂通常使用强酸性阳离子交换树脂从含锂溶液中选择性地收集和回收锂，主要依靠库仑力将锂离子吸附到树脂中，但该类吸附剂对锂离子的亲和力较低，对锂离子的选择性不高，不适合用于锂的提取和回收。无机锂吸附剂的工作原理主要是依赖于无机锂离子吸附剂对 Li^+ 的独特记忆效应和选择性，具有成本低、循环稳定性好和选择性高等优点，已成为了从含锂溶液中吸附锂离子的最有应用前景的吸附剂。按照无机锂离子吸附剂材料中主元素的分类，主要包括铝盐吸附剂、铈酸型吸附剂、钛氧化物吸附剂和锰氧化物吸附剂。

这些锂离子筛材料虽然具有吸附容量大、选择性高、循环稳定性好等优势，但是它们通常以粉末形式存在，其在工业应用中流动性差，循环效率低，易损失，并且粉末态锂离子筛材料可导致大的压降，造成柱式操作中的高能量消耗，不能直接用于盐湖卤水中提锂，这些缺点目前主要通过粉体锂离子筛的造粒成型技术来克服。造粒法是将锂离子筛粉体和具有粘接性的高分子聚合物均匀地混合在一起，再通过粘结剂本身的聚合反应成球形颗粒，通过造粒，可以使粉体离子筛具有良好的机械强度，从而能够适应工业柱式操作，有效地提高锂离子筛粉体的回收利用了和渗透性能。以 PVC、PVDF 等为粘结

剂的材料力学性能优异，耐酸碱，易于成型且成本低廉，但与粉末吸附剂相比，造粒后的离子筛颗粒吸附性能会明显下降，这是因为 PVC、PVDF 粘结剂为疏水材料，降低了锂离子的扩散能力。也有相关报道使用含有亲水基团的粘结剂如琼脂、壳聚糖、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺对粉体进行造粒成型，通过提高吸附水的渗透性和润湿性，提高吸附性能，但亲水性粘结剂在水中的稳定性较低，机械性能差，降低了吸附剂的循环性能，不适合长期使用。

发明内容

本公开旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题。为此，本公开提出一种锂离子筛颗粒的制备方法及其应用。

根据本公开的一个方面，提出了一种锂离子筛颗粒的制备方法，包括以下步骤：

S1：将锂离子筛粉体、粘结剂、造孔剂混合后进行挤出造粒，得到多孔颗粒物；

S2：将碳纤维丝置于强氧化性溶液中进行第一次加热处理，取出碳纤维丝并清洗干燥，得到改性碳纤维丝；

S3：将所述改性碳纤维丝置于硅烷偶联剂溶液中进行第二次加热处理，得到悬浊液，往所述悬浊液中加入所述多孔颗粒物混匀，进行第三次加热处理，经过滤、干燥，即得所述锂离子筛颗粒。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S1 中，所述锂离子筛粉体为钛系锂离子筛、锰系锂离子筛或铝系锂离子筛。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S1 中，所述粘结剂为 PVDF、PVC 或环氧树脂中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S1 中，所述造孔剂为乙醇、异丙醇或正丁醇中的至少一种。造孔剂为挥发性有机物，利用挤出过程伴随的高温环境，使得造孔剂快速挥发产气，使挤出颗粒具有多孔隙结构，多孔结构具有较强的吸液性。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S1 中，所述挤出造粒采用挤出机进行，挤出机的分段温度范围为 110-250℃。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S1 中，所述锂离子筛粉体与造孔剂的质量比为 1: (0.1-0.2)。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S1 中，所述锂离子筛粉体与粘结剂的质量比为 1: (0.15-0.3)。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S1 中，所述多孔颗粒物粒径为 1-5mm。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S2 中，所述强氧化性溶液为硝酸、次氯酸钠、过氧化氢、过硫酸铵、酸性高锰酸钾、酸性重铬酸钾或过硫酸钾中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S2 中，所述第一次加热处理的温度为 70-90℃，时间为 3-6h。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S2 中，所述碳纤维丝的长度为 0.1-2mm。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S3 中，所述第二次加热处理的温度为 60-80℃，时间为 2-4h。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S3 中，所述第三次加热处理的温度为 90-110℃，时间为 1-3h。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S3 中，所述硅烷偶联剂为 3-氨基丙基三乙氧基硅烷或 3-氨基丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S3 中，所述硅烷偶联剂溶液是按照硅烷偶联剂：无水乙醇质量比=1:(4-5)超声分散配制得到。

在本公开的一些实施方式中，步骤 S3 中，所述锂离子筛颗粒中碳纤维丝的质量含量为 1%-10%。

本公开还提供所述的制备方法制得的所述锂离子筛颗粒在盐湖提锂中的应用。

根据本公开的实施方式，至少具有以下有益效果：

本公开利用强氧化性溶液对碳纤维丝进行表面氧化刻蚀，引入氧活性官能团（如羟基和羧基），可以提升碳纤维丝的亲水性，降低碳纤维丝的表面张力，易于在溶液中分散均匀而不会彼此吸引影响加工性能，氧化处理后的碳纤维先与硅烷偶联剂结合，再接

枝到锂离子筛颗粒表面，硅烷偶联作为碳纤维丝和锂离子筛颗粒的架桥剂，其硅烷氧基端与碳纤维丝的氧活性官能团反应，有机官能基端与锂离子筛颗粒中的疏水性粘结剂结合，使界面区存在共价键、氢键多种界面键合作用，起到良好的桥接作用，从而能够提高碳纤维与锂离子筛颗粒的界面强度。本公开通过在锂离子筛颗粒表面接入碳纤维丝，碳纤维丝可以扰动锂离子筛颗粒附近的溶液，增强锂离子筛颗粒附近的对流传质作用，使锂离子筛颗粒附近的含锂溶液更加顺畅快速的进入颗粒的孔隙中，改善疏水性粘结剂降低锂离子扩散能力的问题，通过颗粒表面碳纤维丝对溶液的扰动提高溶液中锂离子的扩散能力，进而提高锂离子筛颗粒的吸附效率。与亲水性粘结剂相比，疏水性粘结剂在水中的稳定性更高，机械性能更好，适于锂离子筛颗粒的循环使用。此外碳纤维经表面处理后引入的极性基团提升了亲水性，能进一步提高锂离子筛颗粒在溶液中的渗透性和润湿性，从而提升吸附效率。

具体实施方式

以下将结合实施例对本公开的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述，以充分地理解本公开的目的、特征和效果。

实施例 1

本实施例制备了一种锂离子筛颗粒，具体过程为：

(1) 将锰系锂离子筛粉体 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、PVDF、乙醇按质量比 1: 0.2: 0.1 混合后，使用双螺杆挤出机进行挤出造粒，挤出机第一段温度 130°C ，第二段温度 170°C ，第三段温度 190°C ，第四段温度 210°C ，模头温度 230°C ，挤出后用切粒机将挤出条切粒得到粒径 D50 为 2.3mm 的多孔颗粒物。

(2) 将长度约为 0.5mm 的碳纤维丝浸泡在 2mol/L 的硝酸溶液中，在 85°C 下回流 4h，对碳纤维丝进行表面氧化处理，取出碳纤维并清洗干燥，得到改进碳纤维丝。

(3) 将改进碳纤维丝置于 3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液(3-氨基丙基三乙氧基硅烷：无水乙醇溶液质量比=1:4) 中，在 75°C 下回流 2.5h，降至室温，再往上述悬浊液中加入步骤 (1) 的多孔颗粒物混匀，在 100°C 下回流 1.5h，反应结束后过滤，干燥，得到表面附着有碳纤维的锂离子筛颗粒，产物锂离子筛颗粒中碳纤维的质量含量为 4%。

实施例 2

本实施例制备了一种锂离子筛颗粒，具体过程为：

(1) 将锰系锂离子筛粉体 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、PVDF、异丙醇按质量比 1: 0.15: 0.15 混合后,使用双螺杆挤出机进行挤出造粒,挤出机第一段温度 130°C ,第二段温度 170°C ,第三段温度 190°C ,第四段温度 210°C ,模头温度 230°C ,挤出后用切粒机将挤出条切粒得到粒径 D50 为 4.0mm 的多孔颗粒物。

(2)将长度约为 1mm 的碳纤维丝浸泡在 2mol/L 的硝酸溶液中,在 90°C 下回流 3h,对碳纤维丝进行表面氧化处理,取出碳纤维并清洗干燥,得到改进碳纤维丝。

(3)将改进碳纤维丝置于 3-氨基丙基三甲氧基硅烷溶液(3-氨基丙基三甲氧基硅烷:无水乙醇溶液质量比=1:5)中,在 70°C 下回流 5h,降至室温,再往上述悬浊液中加入步骤(1)的多孔颗粒物混匀,在 95°C 下回流 2h,反应结束后过滤,干燥,得到表面附着有碳纤维的锂离子筛颗粒,产物锂离子筛颗粒中碳纤维的质量含量为 3%。

实施例 3

本实施例制备了一种锂离子筛颗粒，具体过程为：

(1) 将锰系锂离子筛粉体 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、PVDF、乙醇按质量比 1: 0.3: 0.1 混合后,使用双螺杆挤出机进行挤出造粒,挤出机第一段温度 130°C ,第二段温度 170°C ,第三段温度 190°C ,第四段温度 210°C ,模头温度 230°C ,挤出后用切粒机将挤出条切粒得到粒径 D50 为 5mm 的多孔颗粒物。

(2) 将长度约为 1.2mm 的碳纤维丝浸泡在 1mol/L 的次氯酸钠溶液中,在 90°C 下回流 3h,对碳纤维丝进行表面氧化处理,取出碳纤维并清洗干燥,得到改进碳纤维丝。

(3)将改进碳纤维丝置于 3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液(3-氨基丙基三乙氧基硅烷:无水乙醇溶液质量比=1:4)中,在 80°C 下回流 3h,降至室温,再往上述悬浊液中加入步骤(1)的多孔颗粒物混匀,在 110°C 下回流 3h,反应结束后过滤,干燥,得到表面附着有碳纤维的锂离子筛颗粒,产物锂离子筛颗粒中碳纤维的质量含量为 7%。

对比例

本对比例制备了一种锂离子筛颗粒，与实施例 1 的区别在于，只进行实施例 1 的步骤（1），所得多孔颗粒物即为本对比例的锂离子筛颗粒。

试验例

对上述实施例及对比例制得的锂离子筛颗粒进行吸附性能测试。测试方法如下：称取实施例和对比例的锂离子筛颗粒 300g，填入吸附柱中，称取 10kg 卤水，以 5s 每滴的速度过柱进行吸附，测试过柱后锂元素含量，计算出锂吸附容量，结果如表 2 所示。

其中吸附容量的计算公式如下：吸附容量=（吸附前卤水中的锂含量-吸附后卤水中的锂含量）*过柱卤水质量/锂离子筛颗粒质量。

表 1 盐湖卤水中的化学组成

元素	Mg	Na	K	Ca	Li
含量 (ppm)	63528.7	2716.6	703.5	276.4	186.2

表 2 锂离子筛颗粒的锂吸附容量和循环吸附性能

样品	Li 吸附容量 (mg/g)	100 循环吸附容量保持率/%
实施例 1	53.6	99.6
实施例 2	52.7	99.7
实施例 3	54.4	99.6
对比例	35.5	99.5

由表 2 可见，实施例的锂吸附容量高于对比例，表明本公开的锂离子筛颗粒经过碳纤维丝接枝后，具有更高的吸附效率。

权 利 要 求 书

1. 一种锂离子筛颗粒的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1：将锂离子筛粉体、粘结剂、造孔剂混合后进行挤出造粒，得到多孔颗粒物；

S2：将碳纤维丝置于强氧化性溶液中进行第一次加热处理，取出碳纤维丝并清洗干燥，得到改性碳纤维丝；

S3：将所述改性碳纤维丝置于硅烷偶联剂溶液中进行第二次加热处理，得到悬浊液，往所述悬浊液中加入所述多孔颗粒物混匀，进行第三次加热处理，经过滤、干燥，即得所述锂离子筛颗粒。

2. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S1中，所述锂离子筛粉体为钛系锂离子筛、锰系锂离子筛或铝系锂离子筛。

3. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S1中，所述粘结剂为PVDF、PVC或环氧树脂中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S1中，所述造孔剂为乙醇、异丙醇或正丁醇中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S1中，所述锂离子筛粉体与造孔剂的质量比为1: (0.1-0.2)。

6. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S1中，所述锂离子筛粉体与粘结剂的质量比为1: (0.15-0.3)。

7. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S1中，所述多孔颗粒物粒径D50为1-5mm。

8. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S2中，所述强氧化性溶液为硝酸、次氯酸钠、过氧化氢、过硫酸铵、酸性高锰酸钾、酸性重铬酸钾或过硫酸钾中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S2中，所述第一次加热处理的温度为70-90℃，时间为3-6h。

10. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S2中，所述碳纤维丝的长度为0.1-2mm。
11. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S3中，所述第二次加热处理的温度为60-80℃，时间为2-4h。
12. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S3中，所述第三次加热处理的温度为90-110℃，时间为1-3h。
13. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S3中，所述硅烷偶联剂为3-氨基丙基三乙氧基硅烷或3-氨基丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。
14. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S3中，所述硅烷偶联剂溶液是按照硅烷偶联剂：无水乙醇质量比=1:(4-5)超声分散配制得到。
15. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S3中，所述锂离子筛颗粒中碳纤维丝的质量含量为1%-10%。
16. 如权利要求1-15任一项所述的制备方法制得的所述锂离子筛颗粒在盐湖提锂中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/100789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01J20/20(2006.01)i; B01J20/30(2006.01)i; C22B26/12(2006.01)i; C22B7/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC:B01J20/-; C22B26/-; C22B7/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, CNKI, ENTXT, VEN, ISI Web of Knowledge: 锂离子筛, 锂, 碳纤维, 包覆, 接枝, 改性, 偶联剂, adsorp+, adsorb+, ion exchang+, Li, li2tio3, lithium, carbon fiber, coat+, graft+, surface modif+, coupling agent+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111250063 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 09 June 2020 (2020-06-09) description, paragraphs 4, 7-9, 16, 17, and 37	1-16
Y	CN 103181004 A (UBE INDUSTRIES LIMITED) 26 June 2013 (2013-06-26) description, paragraphs 64, 66, and 164	1-16
A	CN 104300133 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY CO., LTD.) 21 January 2015 (2015-01-21) entire document	1-16
A	CN 107376827 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 24 November 2017 (2017-11-24) entire document	1-16
A	CN 109174049 A (JIANGSU UNIVERSITY) 11 January 2019 (2019-01-11) entire document	1-16
A	CN 115775886 A (HEBEI MILSON TITANIUM DIOXIDE CO., LTD.) 10 March 2023 (2023-03-10) entire document	1-16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 February 2024		Date of mailing of the international search report 07 March 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/100789

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011060432 A (UBE INDUSTRIES et al.) 24 March 2011 (2011-03-24) entire document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/100789

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111250063	A	09 June 2020	None			
CN	103181004	A	26 June 2013	TW	201230476	A	16 July 2012
				US	2013149612	A1	13 June 2013
				US	9190660	B2	17 November 2015
				EP	2610950	A1	03 July 2013
				EP	2610950	A4	13 August 2014
				EP	2610950	B1	23 September 2015
				JP	2012048963	A	08 March 2012
				JP	5672859	B2	18 February 2015
				RU	2013113232	A	10 October 2014
				WO	2012026544	A1	01 March 2012
				KR	20130103730	A	24 September 2013
CN	104300133	A	21 January 2015	None			
CN	107376827	A	24 November 2017	None			
CN	109174049	A	11 January 2019	None			
CN	115775886	A	10 March 2023	None			
JP	2011060432	A	24 March 2011	None			

A. 主题的分类

B01J20/20(2006.01)i; B01J20/30(2006.01)i; C22B26/12(2006.01)i; C22B7/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:B01J20/-; C22B26/-; C22B7/00

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,ENTXT,VEN,ISI Web of Knowledge:锂离子筛,锂,碳纤维,包覆,接枝,改性,偶联剂,adsorp+,adsorb+,ion exchange+,Li,li2tio3,lithium,carbon fiber,coat+,graft+,surface modif+,coupling agent+

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
Y	CN 111250063 A (合肥工业大学) 2020年6月9日 (2020 - 06 - 09) 说明书第4、7-9、16、17、37段	1-16
Y	CN 103181004 A (宇部兴产株式会社) 2013年6月26日 (2013 - 06 - 26) 说明书第64、66、164段	1-16
A	CN 104300133 A (中航锂电(洛阳)有限公司) 2015年1月21日 (2015 - 01 - 21) 全文	1-16
A	CN 107376827 A (中南大学) 2017年11月24日 (2017 - 11 - 24) 全文	1-16
A	CN 109174049 A (江苏大学) 2019年1月11日 (2019 - 01 - 11) 全文	1-16
A	CN 115775886 A (河北麦森钛白粉有限公司) 2023年3月10日 (2023 - 03 - 10) 全文	1-16
A	JP 2011060432 A (UBE INDUSTRIES等) 2011年3月24日 (2011 - 03 - 24) 全文	1-16

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年2月29日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月7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

杨彧

电话号码 (+86) 010-62085195

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/100789

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	111250063	A	2020年6月9日	无			
CN	103181004	A	2013年6月26日	TW	201230476	A	2012年7月16日
				US	2013149612	A1	2013年6月13日
				US	9190660	B2	2015年11月17日
				EP	2610950	A1	2013年7月3日
				EP	2610950	A4	2014年8月13日
				EP	2610950	B1	2015年9月23日
				JP	2012048963	A	2012年3月8日
				JP	5672859	B2	2015年2月18日
				RU	2013113232	A	2014年10月10日
				WO	2012026544	A1	2012年3月1日
				KR	20130103730	A	2013年9月24日
CN	104300133	A	2015年1月21日	无			
CN	107376827	A	2017年11月24日	无			
CN	109174049	A	2019年1月11日	无			
CN	115775886	A	2023年3月10日	无			
JP	2011060432	A	2011年3月24日	无			