

(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 1 月 2 日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/000367 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/525 (2010.01) **H01M 4/36** (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/103984

(22) 国际申请日: 2023 年 6 月 29 日 (29.06.2023)

(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:** POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种正极材料及其制备方法和应用

(57) **Abstract:** Disclosed in the present disclosure is a positive electrode material. The positive electrode material comprises a core and a wrapping layer. The wrapping layer wraps the core. The core comprises a lithium nickel manganese cobalt oxide material, and the wrapping layer comprises an MOFs material and a V_2O_5 /rGO material.

(57) 摘要: 本公开公开了一种正极材料, 该正极材料包括芯核及包裹层, 包裹层包裹在芯核上, 芯核包括镍钴锰酸锂材料, 包裹层包括MOFs材料与 V_2O_5 /rGO材料。



WO 2025/000367 A1

一种正极材料及其制备方法和应用

技术领域

本公开属于正极材料技术领域，特别涉及一种正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

商品化的锂离子电池正极材料主要有钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂以及镍钴锰酸锂等，其中钴酸锂成本较高，过充电时，存在安全隐患；层状锰酸锂结构稳定性差，尖晶石型锰酸锂比容量低，高温下结构稳定性有待提高。磷酸铁锂加工性能差、振实密度低、能量密度低；相比之下，镍钴锰酸锂材料具有成本低、高温性能好、能量密度高以及加工性能优良等优点，进而被大量和广泛的使用。但是在使用过程中，发现镍钴锰酸锂材料的高倍率性能和循环稳定性相对于钴酸锂较差。因此，亟需改善现有钴锰酸锂材料的电化学性能来满足锂离子电池越来越高的技术要求。

发明内容

本公开旨在至少解决相关技术中存在的技术问题之一。为此，本公开提出一种正极材料及其制备方法和应用，该正极材料具有较好的高倍率性能和循环稳定性，能满足现有锂离子电池越来越高的技术要求。

本公开的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的：

一种正极材料，所述正极材料包括芯核及包裹层，所述包裹层包裹在所述芯核上，所述芯核包括镍钴锰酸锂材料，所述包裹层包括 MOFs 材料与 V_2O_5/rGO 材料。

在一实施例，所述镍钴锰酸锂材料的分子式为 $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ ， $1 > x \geq 0.8$ ， $y \geq 0$ 且 $1-x-y > 0$ 。

在一实施例，所述芯核与所述包裹层的质量比为 1：（0.15-0.25）。

在一实施例，所述包裹层中 V_2O_5/rGO 材料与 MOFs 材料质量比为 1：（0.01-0.1）。

一种如上所述正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将钒源、酸及表面活性剂溶于水中，加入 rGO 后，搅拌状态下升温反应，洗涤，干燥，烧结，冷却，得到 V_2O_5/rGO 材料，表面活性剂能够在水中形成胶束结构，构成一定的界面张力，能够包裹钒源、酸及 rGO，使得它们在水中更加均匀地混合，同时升温反应时，可以促进反应的进行，加快 V_2O_5 的生成，使反应更加充分，防止 V_2O_5 及 rGO 的不均匀沉淀，使 V_2O_5 及 rGO 混合的更加均匀；

(2) 将步骤 (1) 制到的 V_2O_5/rGO 材料放入到 MOFs 生成溶液中浸泡，取出，加热，使所述 V_2O_5/rGO 材料表面及内部生成 MOFs 材料，制得包裹层材料；

(3) 将步骤 (2) 制到的包裹层材料与镍钴锰酸锂混合，加热，即得所述正极材料。

在一实施例，步骤 (1) 中，所述钒源为钒酸铵、乙酰丙酮钒及乙酰丙酮氧钒中的至少一种。

在一实施例，步骤 (1) 中，所述酸为乙二酸及柠檬酸中的至少一种。

在一实施例，步骤 (1) 中，所述表面活性剂为六次甲基四胺及十二烷基醇酰胺中的至少一种。

在一实施例，步骤 (1) 中，所述钒源、酸及表面活性剂的摩尔比为 1: 1: (0.1-0.5)。

在一实施例，步骤 (1) 中，加入 rGO 的质量为钒源质量的 1.5-3 倍。

在一实施例，步骤 (1) 中，所述搅拌状态下中搅拌速度为 600-1000 r/min。

在一实施例，步骤 (1) 中，所述升温反应的温度为 300-350℃，反应时间为 10-20h。

在一实施例，步骤 (1) 中，所述烧结是以速率 15-20℃/min 升温至 600-800℃，烧结 3-5h。

在一实施例，步骤 (2) 中所述 MOFs 生成溶液为将 $Cr(NO_3)_3$ 及苯甲酸钠按照摩尔比 (3-7): (2-5) 溶于甲醇中制得， $Cr(NO_3)_3$ 与甲醇的配比为 5g:(50-100)ml，其反应机理为：苯甲酸钠在甲醇中部分质子化，产生苯甲酸和钠离子， $Cr(NO_3)_3$ 在甲醇中溶解，释放出 Cr^{3+} 离子和 NO_3^- 离子， Cr^{3+} 离子与苯甲酸产生配位反应，形成 Cr-苯甲酸配合物，Cr-

苯甲酸配合物形成晶体核并逐渐生长，可以形成 MOFs。

在一实施例，步骤（2）中，所述浸泡的时间为 6-12h。

在一实施例，步骤（2）中，所述加热的温度为 130-160° C，加热的时间为 12-24h。

在一实施例，步骤（3）中，所述加热的温度为 100-200° C，加热的时间为 2-12h。

一种锂离子电池，包括如上所述的正极材料。

本公开的有益效果是：本公开的正极材料的包裹层由 MOFs 材料与 V_2O_5/rGO 材料混合而成，MOFs 材料具有高孔隙率、低密度、大比表面积、孔道规则、孔径可调以及拓扑结构多样性和可裁剪性等优点，通过 MOFs 材料对 V_2O_5/rGO 材料进行改性，扩大 V_2O_5/rGO 材料的比表面积，改进其空间结构，促进锂离子嵌入/脱出，同时由于 MOFs 材料负载在 V_2O_5/rGO 材料表面及内部，促进 MOFs 材料的导电性与稳定性，从而使得本公开的正极材料的表面包覆层能够避免作为芯核的三元镍钴锰酸锂材料与电解液直接接触，减少了副反应的发生，同时表面包覆层对三元镍钴锰酸锂材料的高倍率性能和循环稳定性能起到显著提升的作用。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本公开做进一步的说明。

实施例 1：

一种正极材料，包括芯核及包裹层，包裹层包裹在芯核上，芯核为镍钴锰酸锂材料，包裹层由 MOFs 材料与 V_2O_5/rGO 材料混合而成，镍钴锰酸锂材料的分子式为 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ ，芯核与包裹层的质量比为 1：0.15，包裹层中 V_2O_5/rGO 材料与 MOFs 材料质量比为 1：0.01。

上述正极材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）将钒酸铵、乙二酸及六次甲基四胺以摩尔比 1：1：0.1 溶于水中，加入 rGO，加入的 rGO 的质量为钒酸铵质量的 1.5 倍，以 600 r/min 的速度搅拌，搅拌状态下升温至 300℃ 反应 20h，用水洗涤沉淀物，干燥，以速率 15℃/min 升温至 600℃，烧结 3h，冷却，得到 V_2O_5/rGO 材料；

（2）将 $Cr(NO_3)_3$ 及苯甲酸钠按照摩尔比 3：2 溶于甲醇中制得 MOFs

生成溶液, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与甲醇的配比为 5g:50ml, 将步骤(1)制到的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ 材料放入到 MOFs 生成溶液中浸泡 6h, 取出, 以 130°C 的温度加热 24h, 使 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ 材料表面及内部生成 MOFs 材料, 制得包裹层材料;

(3) 将步骤(2)制到的包裹层材料与分子式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的镍钴锰酸锂混合, 以 100°C 的温度加热 12h, 即得正极材料。

实施例 2:

一种正极材料, 包括芯核及包裹层, 包裹层包裹在芯核上, 芯核为镍钴锰酸锂材料, 包裹层由 MOFs 材料与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ 材料混合而成, 镍钴锰酸锂材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, 芯核与包裹层的质量比为 1: 0.25, 包裹层中 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ 材料与 MOFs 材料质量比为 1: 0.1。

上述正极材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将钒酸铵、乙二酸及六次甲基四胺以摩尔比 1: 1: 0.5 溶于水中, 加入 rGO, 加入的 rGO 的质量为钒酸铵质量的 3 倍, 以 1000 r/min 的速度搅拌, 搅拌状态下升温至 350°C 反应 10h, 用水洗涤沉淀物, 干燥, 以速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 800°C , 烧结 5h, 冷却, 得到 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ 材料;

(2) 将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 及苯甲酸钠按照摩尔比 7: 5 溶于甲醇中制得 MOFs 生成溶液, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与甲醇的配比为 5g:100ml, 将步骤(1)制到的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ 材料放入到 MOFs 生成溶液中浸泡 12h, 取出, 以 160°C 的温度加热 12h, 使 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ 材料表面及内部生成 MOFs 材料, 制得包裹层材料;

(3) 将步骤(2)制到的包裹层材料与分子式为 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的镍钴锰酸锂混合, 以 200°C 的温度加热 2h, 即得正极材料。

实施例 3:

一种正极材料, 包括芯核及包裹层, 包裹层包裹在芯核上, 芯核为镍钴锰酸锂材料, 包裹层由 MOFs 材料与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ 材料混合而成, 镍钴锰酸锂材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, 芯核与包裹层的质量比为 1: 0.2, 包裹层中 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ 材料与 MOFs 材料质量比为 1: 0.05。

上述正极材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将钒酸铵、乙二酸及六次甲基四胺以摩尔比 1: 1: 0.4 溶于水中, 加入 rGO, 加入的 rGO 的质量为钒酸铵质量的 2 倍, 以 800 r/min 的速度

搅拌，搅拌状态下升温至 320℃反应 15h，用水洗涤沉淀物，干燥，以速率 18℃/min 升温至 700℃，烧结 4h，冷却，得到 V_2O_5/rGO 材料；

(2)将 $Cr(NO_3)_3$ 及苯甲酸钠按照摩尔比 5:4 溶于甲醇中制得 MOFs 生成溶液， $Cr(NO_3)_3$ 与甲醇的配比为 5g:80ml，将步骤(1)制到的 V_2O_5/rGO 材料放入到 MOFs 生成溶液中浸泡 10h，取出，以 150° C 的温度加热 20h，使 V_2O_5/rGO 材料表面及内部生成 MOFs 材料，制得包裹层材料；

(3) 将步骤(2)制到的包裹层材料与分子式为 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ 的镍钴锰酸锂混合，以 150° C 的温度加热 8h，即得正极材料。

实施例 4:

一种正极材料，包括芯核及包裹层，包裹层包裹在芯核上，芯核为镍钴锰酸锂材料，包裹层由 MOFs 材料与 V_2O_5/rGO 材料混合而成，镍钴锰酸锂材料的分子式为 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ ，芯核与包裹层的质量比为 1: 0.18，包裹层中 V_2O_5/rGO 材料与 MOFs 材料质量比为 1: 0.06。

上述正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将乙酰丙酮氧钒、柠檬酸及十二烷基醇酰胺以摩尔比 1: 1: 0.3 溶于水中，加入 rGO，加入的 rGO 的质量为乙酰丙酮氧钒质量的 1.6 倍，以 800 r/min 的速度搅拌，搅拌状态下升温至 320℃反应 15h，用水洗涤沉淀物，干燥，以速率 18℃/min 升温至 700℃，烧结 4h，冷却，得到 V_2O_5/rGO 材料；

(2)将 $Cr(NO_3)_3$ 及苯甲酸钠按照摩尔比 5:3 溶于甲醇中制得 MOFs 生成溶液， $Cr(NO_3)_3$ 与甲醇的配比为 5g:80ml，将步骤(1)制到的 V_2O_5/rGO 材料放入到 MOFs 生成溶液中浸泡 10h，取出，以 150° C 的温度加热 20h，使 V_2O_5/rGO 材料表面及内部生成 MOFs 材料，制得包裹层材料；

(3) 将步骤(2)制到的包裹层材料与分子式为 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ 的镍钴锰酸锂混合，以 150° C 的温度加热 8h，即得正极材料。

实施例 5:

一种正极材料，包括芯核及包裹层，包裹层包裹在芯核上，芯核为镍钴锰酸锂材料，包裹层由 MOFs 材料与 V_2O_5/rGO 材料混合而成，镍钴锰酸锂材料的分子式为 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ ，芯核与包裹层的质量比为 1: 0.16，包裹层中

V_2O_5/rGO 材料与 MOFs 材料质量比为 1: 0.03。

上述正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将乙酰丙酮钒、柠檬酸及六次甲基四胺以摩尔比 1: 1: 0.2 溶于水中，加入 rGO，加入的 rGO 的质量为乙酰丙酮钒质量的 1.8 倍，以 800 r/min 的速度搅拌，搅拌状态下升温至 320℃ 反应 15h，用水洗涤沉淀物，干燥，以速率 18℃/min 升温至 700℃，烧结 4h，冷却，得到 V_2O_5/rGO 材料；

(2) 将 $Cr(NO_3)_3$ 及苯甲酸钠按照摩尔比 5: 3 溶于甲醇中制得 MOFs 生成溶液， $Cr(NO_3)_3$ 与甲醇的配比为 5g:80ml，将步骤(1)制到的 V_2O_5/rGO 材料放入到 MOFs 生成溶液中浸泡 10h，取出，以 150° C 的温度加热 20h，使 V_2O_5/rGO 材料表面及内部生成 MOFs 材料，制得包裹层材料；

(3) 将步骤(2)制到的包裹层材料与分子式为 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ 的镍钴锰酸锂混合，以 150° C 的温度加热 8h，即得正极材料。

对比例 1：（与实施例 3 相比，区别仅在于包裹层中不含 MOFs 材料）

一种正极材料，包括芯核及包裹层，包裹层包裹在芯核上，芯核为镍钴锰酸锂材料，包裹层为 V_2O_5/rGO 材料，镍钴锰酸锂材料的分子式为 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ ，芯核与包裹层的质量比为 1: 0.2，包裹层中 V_2O_5/rGO 材料与 MOFs 材料质量比为 1: 0.05。

上述正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将钒酸铵、乙二酸及六次甲基四胺以摩尔比 1: 1: 0.4 溶于水中，加入 rGO，加入的 rGO 的质量为钒酸铵质量的 2 倍，以 800 r/min 的速度搅拌，搅拌状态下升温至 320℃ 反应 15h，用水洗涤沉淀物，干燥，以速率 18℃/min 升温至 700℃，烧结 4h，冷却，得到 V_2O_5/rGO 材料；

(2) 将步骤(1)制到的 V_2O_5/rGO 材料与分子式为 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ 的镍钴锰酸锂混合，以 150° C 的温度加热 8h，即得正极材料。

对比例 2：

称取 1kg 三元正极活性材料 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ ，将其置于气流粉碎机中破碎，得到的三元正极材料颗粒的粒径 $D_{50}=5\mu m$ ，将其作为正极材料。

试验例：

分别将实施例 1-5 及对比例 1-2 的正极材料作为锂离子电池正极材料，按照质量比正极材料：乙炔黑：聚偏二氟乙烯=96:5:5 比例混合制浆后，均匀涂布至光铝箔上制得正极片。以锂片为负极片，在惰性气体手套箱内组装成 CR2430 扣式半电池，并对电池进行性能测试，测试结果如表 1 所示。

表 1：电池性能测试结果：

	0.1C 克容量 (mAh/g)	倍率性能			100 次循环容量保持率
		0.5C/0.1C	1C/0.1C	2C/0.1C	
实施例 1	199.56	93.27%	90.25%	83.29%	96.20%
实施例 2	212.33	91.69%	83.63%	70.98%	90.23%
实施例 3	218.61	92.56%	84.21%	71.57%	93.22%
实施例 4	213.02	90.55%	82.85%	70.36%	91.56%
实施例 5	212.15	90.39%	82.28%	70.11%	91.66%
对比例 1	207.35	88.81%	79.63%	62.69%	85.23%
对比例 2	202.33	86.12%	75.15%	54.68%	80.85%

由表 1 可知，本公开的正极材料制成的锂电池 0.1C 克容量能达到 199.56mAh/g 以上，在 0.5C/0.1C 下的倍率性能能达到 90.39%以上，在 1C/0.1C 下的倍率性能能达到 82.28%以上，在 2C/0.1C 下的倍率性能能达到 70.11%以上，100 次循环容量保持率能达到 90.23%以上。

此外，通过对比实施例 3 与对比例 1 可知，当包裹层中不含 MOFs 材料，最终制得的电池的倍率性能及 100 次循环容量保持率均会较大幅度下降，通过对比实施例 3 与对比例 2 可知，本公开的正极材料制成的锂电池相比单独的三元钴锰酸锂材料制成的锂电池具有更加优异的高倍率性能和循环稳定性。

权 利 要 求 书

- 1.一种正极材料，其特征在于：所述正极材料包括芯核及包裹层，所述包裹层包裹在所述芯核上，所述芯核包括镍钴锰酸锂材料，所述包裹层包括 MOFs 材料与 V_2O_5/rGO 材料。
- 2.根据权利要求 1 所述的一种正极材料，其特征在于：所述镍钴锰酸锂材料的分子式为 $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ ， $1 > x \geq 0.8$ ， $y \geq 0$ 且 $1-x-y > 0$ 。
- 3.根据权利要求 1 所述的一种正极材料，其特征在于：所述芯核与所述包裹层的质量比为 1：（0.15-0.25）。
- 4.根据权利要求 1 所述的一种正极材料，其特征在于：所述包裹层中 V_2O_5/rGO 材料与 MOFs 材料质量比为 1：（0.01-0.1）。
- 5.一种如权利要求 1 至 4 任一项所述正极材料的制备方法，其特征在于：包括以下步骤：
 - （1）将钒源、酸及表面活性剂溶于水中，加入 rGO 后，搅拌状态下升温反应，洗涤，干燥，烧结，冷却，得到 V_2O_5/rGO 材料；
 - （2）将步骤（1）制到的 V_2O_5/rGO 材料放入到 MOFs 生成溶液中浸泡，取出，加热，使所述 V_2O_5/rGO 材料表面及内部生成 MOFs 材料，制得包裹层材料；
 - （3）将步骤（2）制到的包裹层材料与镍钴锰酸锂混合，加热，即得所述正极材料。
- 6.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述钒源为钒酸铵、乙酰丙酮钒及乙酰丙酮氧钒中的至少一种。
- 7.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述酸为乙二酸及柠檬酸中的至少一种。
- 8.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述表面活性剂为六次甲基四胺及十二烷基醇酰胺中的至少一种。
- 9.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述钒源、酸及表面活性剂的摩尔比为 1：1：（0.1-0.5）。
- 10.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，加入 rGO 的质量为钒源质量的 1.5-3 倍。

- 11.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述搅拌状态下中搅拌速度为 600-1000 r/min。
- 12.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述升温反应的温度为 300-350℃，反应时间为 10-20h。
- 13.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述烧结是以速率 15-20℃/min 升温至 600-800℃，烧结 3-5h。
- 14.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）中所述 MOFs 生成溶液为将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 及苯甲酸钠按照摩尔比（3-7）：（2-5）溶于甲醇中制得， $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与甲醇的配比为 5g:(50-100)ml。
- 15.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）中，所述浸泡的时间为 6-12h。
- 16.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）中，所述加热的温度为 130-160° C，加热时的时间为 12-24h。
- 17.根据权利要求 5 所述的一种正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（3）中，所述加热的温度为 100-200° C，加热的时间为 2-12h。
- 18.一种锂离子电池，其特征在于，包括权利要求 1 至 4 任一项所述的正极材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/103984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i; H01M4/505(2010.01)n; H01M4/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 金属有机, 框架, 骨架, 配合物, 配位沸石咪唑, 五氧化二钒, 钒, 氧化, 正极, 三元, 镍钴锰酸锂, 石墨烯, 氧化石墨, 碳, 炭, 石墨, NCM, mofs, mof, zif+, mil+, V2O5, metal, organ+, framework?, complex+, coordinat+, zeolitic imidazole, pentoxide, vanadium, oxide, positive, ternary, lithium, nickel, cobalt, manganese, graphite, carbon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111785960 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 16 October 2020 (2020-10-16) description, paragraphs 6-54	1-4, 18
Y	CN 110165204 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 23 August 2019 (2019-08-23) description, paragraphs 4-24	1-4, 18
A	CN 109256543 A (PHENIX NEW ENERGY (HUIZHOU) CO., LTD.) 22 January 2019 (2019-01-22) entire document	1-18
A	CN 111933914 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 13 November 2020 (2020-11-13) entire document	1-18
A	CN 112624211 A (TIANMU LAKE INSTITUTE OF ADVANCED ENERGY STORAGE TECHNOLOGIES CO., LTD.) 09 April 2021 (2021-04-09) entire document	1-18

☒ 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

13 December 2023

Date of mailing of the international search report

25 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/103984

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022114714 A1 (CENTER FOR ADVANCED META-MATERIALS) 02 June 2022 (2022-06-02) entire document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/103984

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111785960	A	16 October 2020	WO	2022048346	A1	10 March 2022
CN	110165204	A	23 August 2019	WO	2020215601	A1	29 October 2020
CN	109256543	A	22 January 2019	None			
CN	111933914	A	13 November 2020	None			
CN	112624211	A	09 April 2021	None			
WO	2022114714	A1	02 June 2022	KR	102366563	B1	23 February 2022

A. 主题的分类 H01M4/525(2010.01)i; H01M4/505(2010.01)n; H01M4/36(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC:H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 金属有机, 框架, 骨架, 配合物, 配位沸石咪唑, 五氧化二钒, 钒, 氧化, 正极, 三元, 镍钴锰酸锂, 石墨烯, 氧化石墨, 碳, 炭, 石墨, NCM, mofs, mof, zif+, mil+, V2O5, metal, organ+, framework?, complex+, coordinat+, zeolitic imidazole, pentoxide, vana-dium, oxide, positive, ternary, lithium, nickel, cobalt, manganate, graphene, graphite, carbon																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111785960 A (中南大学) 2020年10月16日 (2020 - 10 - 16) 说明书第6-54段</td> <td>1-4、18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110165204 A (浙江大学) 2019年8月23日 (2019 - 08 - 23) 说明书第4-24段</td> <td>1-4、18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109256543 A (凤凰新能源(惠州)有限公司) 2019年1月22日 (2019 - 01 - 22) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111933914 A (中南大学) 2020年11月13日 (2020 - 11 - 13) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112624211 A (天目湖先进储能技术研究院有限公司) 2021年4月9日 (2021 - 04 - 09) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022114714 A1 (CENTER FOR ADVANCED META-MATERIALS) 2022年6月2日 (2022 - 06 - 02) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 111785960 A (中南大学) 2020年10月16日 (2020 - 10 - 16) 说明书第6-54段	1-4、18	Y	CN 110165204 A (浙江大学) 2019年8月23日 (2019 - 08 - 23) 说明书第4-24段	1-4、18	A	CN 109256543 A (凤凰新能源(惠州)有限公司) 2019年1月22日 (2019 - 01 - 22) 全文	1-18	A	CN 111933914 A (中南大学) 2020年11月13日 (2020 - 11 - 13) 全文	1-18	A	CN 112624211 A (天目湖先进储能技术研究院有限公司) 2021年4月9日 (2021 - 04 - 09) 全文	1-18	A	WO 2022114714 A1 (CENTER FOR ADVANCED META-MATERIALS) 2022年6月2日 (2022 - 06 - 02) 全文	1-18
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 111785960 A (中南大学) 2020年10月16日 (2020 - 10 - 16) 说明书第6-54段	1-4、18																					
Y	CN 110165204 A (浙江大学) 2019年8月23日 (2019 - 08 - 23) 说明书第4-24段	1-4、18																					
A	CN 109256543 A (凤凰新能源(惠州)有限公司) 2019年1月22日 (2019 - 01 - 22) 全文	1-18																					
A	CN 111933914 A (中南大学) 2020年11月13日 (2020 - 11 - 13) 全文	1-18																					
A	CN 112624211 A (天目湖先进储能技术研究院有限公司) 2021年4月9日 (2021 - 04 - 09) 全文	1-18																					
A	WO 2022114714 A1 (CENTER FOR ADVANCED META-MATERIALS) 2022年6月2日 (2022 - 06 - 02) 全文	1-18																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
★ 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2023年12月13日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月25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 许晟 电话号码 (+86) 010-53961477																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/103984

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	111785960	A	2020年10月16日	WO	2022048346	A1	2022年3月10日
CN	110165204	A	2019年8月23日	WO	2020215601	A1	2020年10月29日
CN	109256543	A	2019年1月22日	无			
CN	111933914	A	2020年11月13日	无			
CN	112624211	A	2021年4月9日	无			
WO	2022114714	A1	2022年6月2日	KR	102366563	B1	2022年2月23日