(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
2020 年 7 月 23 日 (23.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/147299 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/098473

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 31 日 (31.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910034761.1 2019年1月15日 (15.01.2019) CN

(71) 申请人: 五邑大学 (WUYI UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省江门市蓬江区东成村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。

(72) 发明人: 张业龙 (ZHANG, Yelong); 中国广东省江门市蓬江区东成村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。 孙宏阳 (SUN, Hongyang); 中国广东省江门市蓬江区东成村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。 徐晓丹 (XU, Xiaodan); 中国广东省江门市蓬江区东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。 张锦坤 (ZHANG, Jinkun); 中国广东省江门市蓬江区东成村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。 张弛 (ZHANG, Chi); 中国广东省江门市蓬江区东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。 汪达 (WANG, Da); 中国广东省江门市蓬江区东成村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。 宋伟东 (SONG, Weidong); 中国广东省江门市蓬江区东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。 郭月 (GUO, Yue); 中国广东省江门市蓬江区东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。 刘争 (LIU, Zheng); 中国广东省江门市蓬江区东成村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。 陈梅 (CHEN, Mei); 中国广东省江门市蓬江区东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。 温锦秀 (WEN, Jinxiu); 中国广东省江门市蓬江区东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。 曾庆光 (ZENG, Qingguang); 中国广东省江门市蓬江区

(54) **Title:** TE-DOPED MXENE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种Te掺杂MXene材料及其制备方法

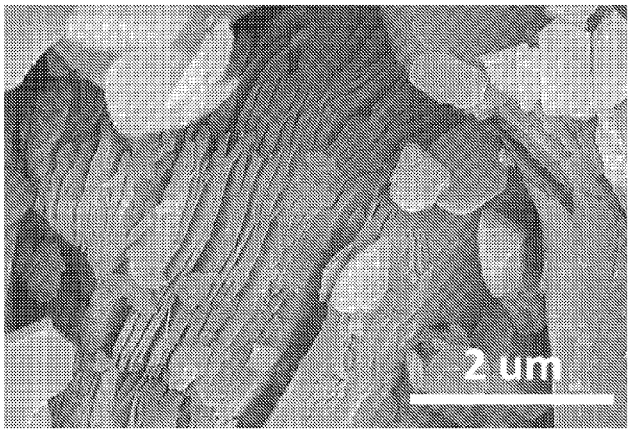

图 2

(57) **Abstract:** Disclosed are a Te-doped MXene material and a preparation method therefor. The method comprises the following steps: (1) adding MXene and a Te source according to a mass ratio of 1 : 0.01-1 into a dispersing agent to formulate a dispersing solution with a concentration of 1-100 mg/ml, and then stirring same for 1-5 h; (2) heating the dispersing solution to a temperature of 100-220 ° C, reacting same for 10-24 h, and then cooling same to room temperature; (3) washing the product obtained from step (2) with a washing agent and then centrifuging same; and (4) subjecting the centrifuged product obtained from step (3) to vacuum drying, so as to obtain the Te-doped MXene material. Compared with a non-doped MXene material, the composite material prepared in the present invention can increase MXene layer spacing by doping Te, thus generating more electrochemically active sites, which is conducive to ion diffusion, and improves electrode conductivity, potassium storage capacity, and cycle stability.

WO 2020/147299 A1

[见续页]

东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。 **彭章泉 (PENG, Zhangquan)**; 中国广东省江门市蓬江区东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。

(74) 代理人: **广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW FIRM)**; 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郑勇, 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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Te掺杂MXene材料及其制备方法，包括以下步骤：(1)将MXene和Te源按照质量比为1∶0.01～1加入分散剂中，配制成浓度为1-100mg/ml的分散液，然后搅拌1-5小时；(2)将所述分散液升温至100-220℃，反应10-24h，然后冷却至室温；(3)将步骤(2)所得的产物用清洗剂进行清洗，然后离心；(4)将步骤(3)得到的离心产物真空干燥，得到所述Te掺杂MXene材料。与未掺杂MXene材料相比，本发明制备的复合材料通过Te掺杂可增大MXene层间距，产生更多的电化学活性位点，有利于离子扩散，提升电极电导率、储钾能力、循环稳定性。

一种 Te 掺杂 MXene 材料及其制备方法

技术领域

本发明属于新能源技术领域，具体涉及一种 Te 掺杂 MXene 材料及其制备方法。

背景技术

MXene 材料是一个新的二维金属碳化物和碳氮化物系列，其中 M 是过渡金属，A 是 IIIA 族或 IVA 族并且 X 是 C 或 N。在氢氟酸作用下，A 原子被腐蚀除去，从而形成含有羟基，氧和氟的官能团且具有超高比表面积的纳米片状材料。超高的比表面积赋予了该材料更多活性位点以及与电解质的接触面积、降低了反应动力学，而多种化学成分和丰富的官能团赋予 MXene 优异的亲水表面和良好的导电性能，因而在能量存储领域显示出巨大的应用潜力。

MXene 因其独特结构和物理化学性质，在储能器件中已表现出不错的电化学性能，Shenoy 等通过计算得到 Li、Na、K 和 Ca 在 Ti_3C_2 上的容量分别为 447.8、351.8、191.8 和 319.8 mA/g，Simon 等人将 MXene 用作钠离子电容器，在 0.2 mV/s 下获得了 100 F/g 的电容。尽管如此，但纯 MXene 用作电极材料时，一些电化学性能仍不能使人满意。比如：导电性较差，质量容量低等，需要对其进行性能改善。化学掺杂是一种常用的改性手段、通过引入新的化学元素、使晶格发生畸变，从而提高缺陷浓度和电子浓度。虽然已经有人提出了硫掺杂 MXene 的技术，但一方面，其采用硫化氢作为硫源，毒性大、污染严重、后续处理困难；另一方面，S 原子半径小于碲原子，造成的晶格畸变量少，对性能改善有限。而碲掺入 MXene 后，晶格畸变更大，缺陷浓度更多、层间距更宽、活性位点更丰富，应用前景更广。

而现有电池行业中，制备电池的方法或工艺步骤较多，这样容易增加成本，而如果简单的省略一些工艺步骤又会导致性能下降。因而，通过简单的方法制备低成本、更安全环保的 Te 掺杂 MXene 材料及其电池具有重要的现实意义。

发明内容

针对现有技术存在的问题，本发明的目的之一在于提供一种 Te 掺杂 MXene 材料。本发明的另一目的在于提供上述 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法。进一步的，本发明提供一种 Te 掺杂 MXene 材料的应用，将所述 Te 掺杂 MXene 材料用作钾离子电池负极。

本发明采用以下技术方案：

一种 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，所述制备方法属于溶剂热法，包括以下步骤：

（1）将 MXene 和 Te 源按照质量比为 1：（0.01~1），可选 1：（0.1~0.9），可选 1：（0.2~0.8），可选 1：（0.4~0.6）加入分散剂中，配制成浓度为 1-100 mg/ml，可选 10-90 mg/ml，可选 20-80 mg/ml，可选 40-60 mg/ml 的分散液，然后搅拌 1-5 小时，可选 1、2、3、4、5h；

（2）将所述分散液升温至 100-220℃（例如在反应釜中密封后放置烘箱反应），反应 10-24 h，然后冷却至室温；

（3）将步骤（2）所得的产物用清洗剂进行清洗，然后离心；

（4）将步骤（3）得到的离心产物真空干燥（例如在真空干燥箱中），得到所述 Te 掺杂 MXene 材料。

进一步地，所述 Te 源为联苯二碲、亚碲酸钠、碲粉（粒径为 80-120 目，例如 100 目）中的至少一种。

进一步地，所述 MXene 为 $Ti_3C_2T_x$、Ti_2CT_x、$V_3C_2T_x$、$V_3N_2T_x$ 、V_2CT_x 中的一种或多种，可选 $Ti_3N_2T_x$，可选 $V_3C_2T_x$，可选 $V_3N_2T_x$，优选质量比为 4~9：1 的 $Ti_3C_2T_x$ 和 $V_3C_2T_x$，可选 $Ti_3C_2T_x$、$V_3N_2T_x$ 和 $V_3C_2T_x$（例如质量比为 4~9：1：1），T_x 为表面官能团-O、-F 或-OH。

进一步地，所述分散剂为 N,N-二甲基甲酰胺、乙醇中的至少一种。

进一步地，所述清洗剂为水（优选超纯水）、乙醇中的至少一种。优选用超纯水和无水乙醇彻底清洗步骤（2）所得的产物，可以用超纯水和无水乙醇交替清洗 2-15 次，优选 3-8 次。

进一步地，所述 Te 掺杂 MXene 材料中 Te 掺杂量为 1-20 wt%，例如 3-18 wt%，5-15 wt%，6-12 wt%，7-8 wt%。

进一步地，步骤（2）中所述分散液在反应釜中升温至 110-200℃，优选 130-180℃，可选 140℃、150℃、160℃、170℃，反应 10-15 h，可选 10、11、12、13、14、15h。

进一步地，步骤（3）中所述离心使用的转速为 4000-6000 r/min，优选 5000 r/min，离心 5-10min。

进一步地，步骤（4）中真空干燥的温度为 50-70℃，优选 60℃，干燥时间 8-12 小时，可选 8、9、10、11、12h。真空度不超过 135 Pa，例如不超过 133、130、120、110、100、90 Pa。

一种 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法制备得到的 Te 掺杂 MXene 材料。

一种 Te 掺杂 MXene 材料的应用，将所述 Te 掺杂 MXene 材料用于钾离子电池负极。

本发明的有益效果：

（1）与未掺杂 MXene 材料相比，本发明制备的复合材料通过 Te 掺杂可增大 MXene 层间距，产生更多的电化学活性位点，有利于离子扩散，提升电极电导率、储钾能力、循环稳定性；

（2）本发明的材料制备方法简单，成本低，适合大规模应用。

附图说明

图 1 是对比例 1 中未掺杂 MXene 材料的扫描电镜图；

图 2 是实施例 1 中 Te 掺杂 MXene 材料的扫描电镜图；

图 3 是对比例 1 中未掺杂 MXene 材料所测的 C-V 曲线图；

图 4 是实施例 1 中 Te 掺杂 MXene 材料所测的 C-V 曲线图。

具体实施方式

为了更好的解释本发明，现结合以下具体实施例做进一步说明，但是本发明不限于具体实施例。

实施例 1

一种 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）取 50 mg MXene（$Ti_3C_2T_x$）和 0.5 mg 的联苯二碲加入到 DMF 中，配置成 1 mg/ml 的 DMF 分散液，磁力搅拌 1 小时；

（2）将步骤（1）得到的分散液移至容量为 100 ml 反应釜中密封后放置在烘箱中，于 100℃下保温 10 小时，冷却至室温；

（3）将步骤（2）得到的产物，用超纯水和无水乙醇分别洗涤 3 次后，用离心机在 5000 r/min 条件下离心 5 分钟；

（4）将步骤（3）得到的离心产物在真空干燥箱中进行干燥，干燥温度 60℃，干燥时间 8 小时。

将 Te 掺杂 MXene 材料与聚偏氟乙烯粘结剂、碳黑，按质量比为 8:1:1 的比例混合，加入适量 N-甲基吡咯烷酮，搅拌均匀后形成浆料涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，制得钾离子电池负极片。

本实施例掺杂的 MXene 材料（做钾离子电池负极）在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 302 mAh/g，是图 3 未掺杂 MXene 钾离子电池负极（97.2 mAh/g）的 3.1 倍，且本实施例掺杂的 MXene 材料具有非常稳定的充放电循环性能。

实施例 2

一种 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）取 1000 mg MXene（Ti_2CT_x）和 500 mg 的联苯二碲加入到 DMF 中，配置成 50 mg/ml 的 DMF 分散液，磁力搅拌 3 小时；

（2）将步骤（1）得到的分散液移至容量为 50 ml 反应釜中密封后放置在烘箱中，于 150 ℃下保温 15 小时，冷却至室温；

（3）将步骤（2）得到的产物，用超纯水和无水乙醇分别洗涤 3 次后，用离心机在 5000 r/min 条件下离心 5 分钟；

（4）将步骤（3）得到的离心产物在真空干燥箱中进行干燥，干燥温度 60℃，干燥时间 10 小时。

将 Te 掺杂 MXene 材料与聚偏氟乙烯粘结剂、碳黑，按质量比为 8:1:1 的比例混合，加入适量 N-甲基吡咯烷酮，搅拌均匀后形成浆料涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，制得钾离子电池负极片。

本实施例掺杂的 MXene 材料（做钾离子电池负极）在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 321 mAh/g，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极（97.2 mAh/g）的 3.3 倍，且本实施例掺杂的 MXene 材料具有非常稳定的充放电循环性能。

实施例 3

一种 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）取 2000 mg MXene（Ti_2CT_x）和 2000 mg 的联苯二碲加入到 DMF 中，配置成 100 mg/ml 的 DMF 分散液，磁力搅拌 5 小时；

（2）将步骤（1）得到的分散液移至容量为 50 ml 反应釜中密封后放置在烘箱中，于 220 ℃下保温 24 小时，冷却至室温；

（3）将步骤（2）得到的产物，用超纯水和无水乙醇分别洗涤 3 次后，用离心机在 5000 r/min 条件下离心 5 分钟；

（4）将步骤（3）得到的离心产物在真空干燥箱中进行干燥，干燥温度 60℃，干燥时间 12 小时。

将 Te 掺杂 MXene 材料与聚偏氟乙烯粘结剂、碳黑，按质量比为 8:1:1 的比例混合，加入适量 N-甲基吡咯烷酮，搅拌均匀后形成浆料涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，制得钾离子电池负极片。

本实施例掺杂的 MXene 材料（做钾离子电池负极）在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 289 mAh/g，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极（97.2 mAh/g）的 3.0 倍，且本实施例掺杂的 MXene 材料具有非常稳定的充放电循环性能。

实施例 4

一种 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）取 1000 mg MXene（800 mg Ti_2CT_x 和 200 mg V_2CT_x）和 500 mg 的联苯二碲加入到 DMF 中，配置成 50 mg/ml 的 DMF 分散液，磁力搅拌 3 小时；

（2）将步骤（1）得到的分散液移至容量为 50 ml 反应釜中密封后放置在烘箱中，于 110 ℃下保温 10 小时，冷却至室温；

（3）将步骤（2）得到的产物，用超纯水和无水乙醇分别洗涤 3 次后，用离心机在 5000

r/min 条件下离心 5 分钟；

（4）将步骤（3）得到的离心产物在真空干燥箱中进行干燥，干燥温度 60℃，干燥时间 8 小时。

将 Te 掺杂 MXene 材料与聚偏氟乙烯粘结剂、碳黑，按质量比为 8:1:1 的比例混合，加入适量 N-甲基吡咯烷酮，搅拌均匀后形成浆料涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，制得钾离子电池负极片。

本实施例掺杂的 MXene 材料（做钾离子电池负极）在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 331 mAh/g，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极（97.2 mAh/g）的 3.4 倍，且本实施例掺杂的 MXene 材料具有非常稳定的充放电循环性能。

实施例 5

一种 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）取 1000 mg MXene（$V_3N_2T_x$）和 400 mg 的亚碲酸钠加入到 DMF 中，配置成 50 mg/ml 的 DMF 分散液，磁力搅拌 3 小时；

（2）将步骤（1）得到的分散液移至容量为 50 ml 反应釜中密封后放置在烘箱中，于 120 ℃下保温 11 小时，冷却至室温；

（3）将步骤（2）得到的产物，用超纯水和无水乙醇分别洗涤 3 次后，用离心机在 5000 r/min 条件下离心 5 分钟；

（4）将步骤（3）得到的离心产物在真空干燥箱中进行干燥，干燥温度 60℃，干燥时间 9 小时。

将 Te 掺杂 MXene 材料与聚偏氟乙烯粘结剂、碳黑，按质量比为 8:1:1 的比例混合，加入适量 N-甲基吡咯烷酮，搅拌均匀后形成浆料涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，制得钾离子电池负极片。

本实施例掺杂的 MXene 材料（做钾离子电池负极）在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 347 mAh/g，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极（97.2 mAh/g）的 3.6 倍，且本实施例掺杂的 MXene 材料具有非常稳定的充放电循环性能。

对比例 1：未掺杂 MXene。

表 1：性能测试

		比表面积 (m^2/g)	层间距 (nm)	Te 原子含量质量分数 (%)	循环 100 圈后的比容量(mAh/g)
对比例 1	未掺杂 MXene	33.1	0.60	0	97.2
实施例 1	Te 掺杂 MXene	168.5	0.71	0.2	302
实施例 2	Te 掺杂 MXene	311.7	0.75	3.6	321
实施例 3	Te 掺杂 MXene	243.2	0.79	6.7	289
实施例 4	Te 掺杂 MXene	324.6	0.76	4.3	331
实施例 5	Te 掺杂 MXene	332.1	0.77	5.0	347

以上所述仅为本发明的具体实施例，并非因此限制本发明的专利范围，凡是利用本发明作的等效变换，或直接或间接运用在其它相关的技术领域，均同理包括在本发明的专利保护范围之中。

权 利 要 求 书

1．一种 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

（1)将 MXene 和 Te 源按照质量比为 1：0.01~1 加入分散剂中，配制成浓度为 1-100 mg/ml 的分散液，然后搅拌 1-5 小时；

（2）将所述分散液移入反应釜加热至 100-220℃，反应 10-24 h，然后冷却至室温；

（3）将步骤（2）所得的产物用清洗剂进行清洗，然后离心；

（4）将步骤（3）得到的离心产物真空干燥，得到所述 Te 掺杂 MXene 材料。

2．根据权利要求 1 所述的 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，所述 Te 源为联苯二碲、亚碲酸钠、碲粉中的至少一种。

3．根据权利要求 1 所述的 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，所述 MXene 为 $Ti_3C_2T_x$、Ti_2CT_x、$V_3C_2T_x$、$V_3N_2T_x$ 、V_2CT_x 中的一种或多种。

4．根据权利要求 1 所述的 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，所述分散剂为 N,N-二甲基甲酰胺、乙醇中的至少一种；所述清洗剂为水、乙醇中的至少一种。

5．根据权利要求 1 所述的 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，所述 Te 掺杂 MXene 材料中 Te 掺杂量为 1-20 wt%。

6．根据权利要求 1 所述的 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，步骤（2）中所述分散液在反应釜中升温至 110-200℃，反应 10-15 h。

7．根据权利要求 1 所述的 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，步骤（3）中所述离心使用的转速为 4000-6000 r/min，离心 5-10min。

8．根据权利要求 1 所述的 Te 掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，步骤（4）中真空干燥的温度为 50-70℃，干燥时间 8-12 小时，真空度不超过 135 Pa。

9．一种 Te 掺杂 MXene 材料，其特征在于，所述 Te 掺杂 MXene 材料由权利要求 1-8 中任一项所述的制备方法制备得到。

10．一种根据权利要求 9 所述的 Te 掺杂 MXene 材料的应用，其特征在于，将所述 Te 掺杂 MXene 材料用于钾离子电池负极。

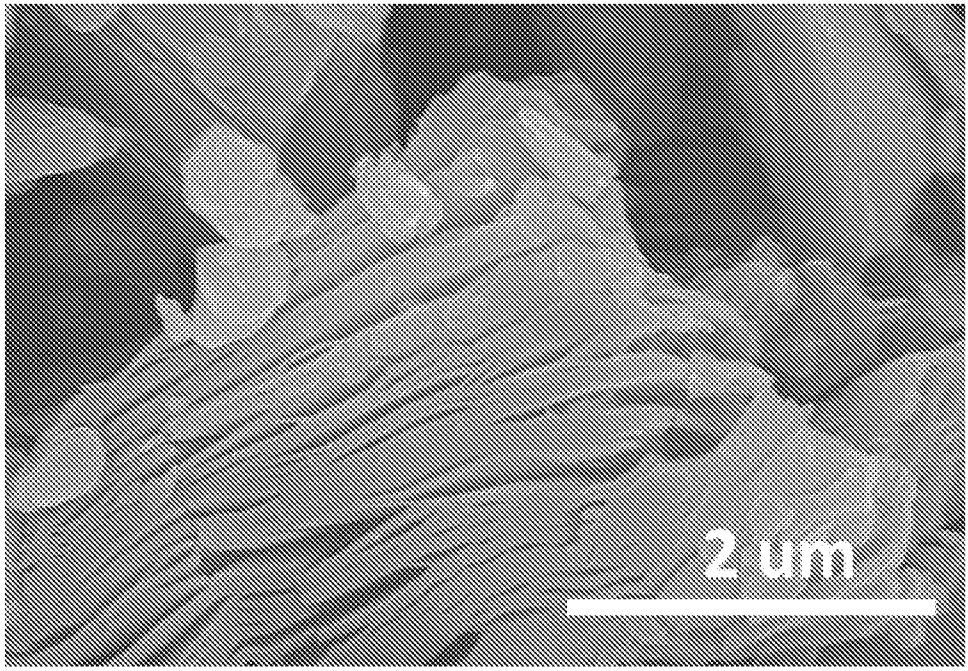

图 1

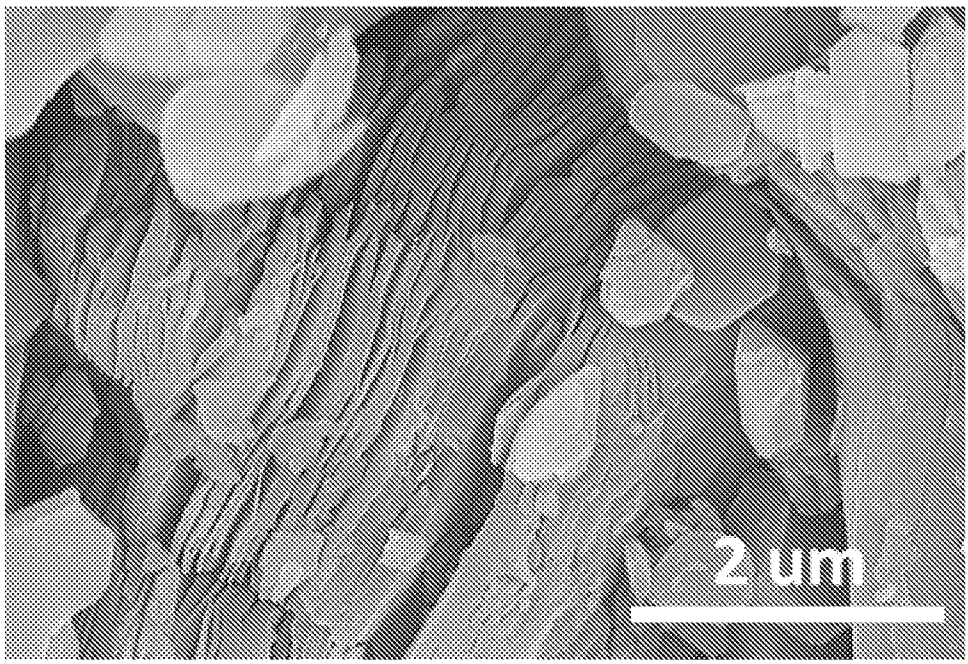

图 2

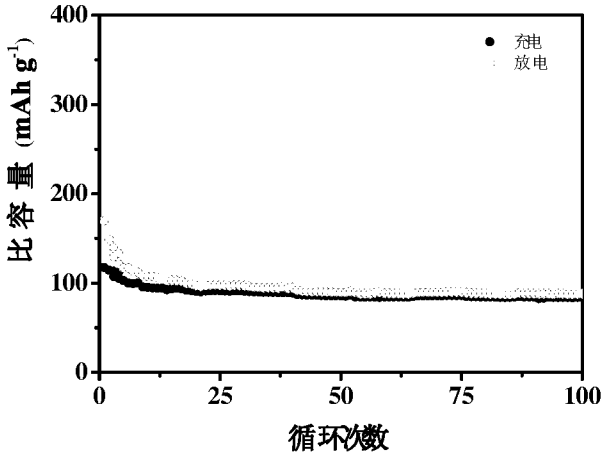
400
300
200
100
0
0
25
50
75
100
比容量 (mAh g-1)
循环次数
充电
放电

图 3

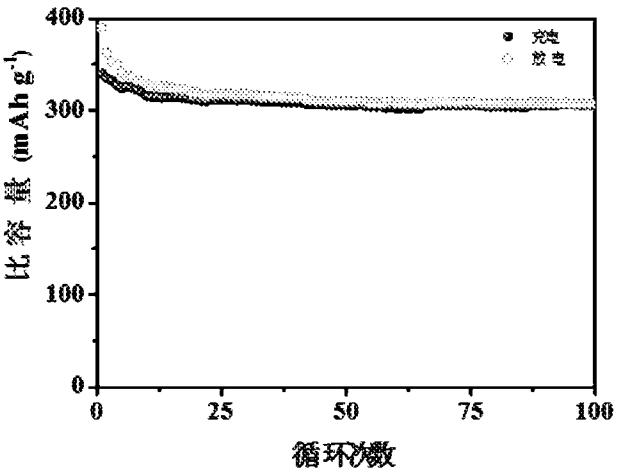
400
300
200
100
0
0
25
50
75
100
比容量 (mAh g-1)
循环次数

图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/098473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)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)

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)

CNABS, DWPI, SIPOABS, CNTXT, CNKI: 二维, 碳, mxene, 碲, 硫, two, dimension, carbon, Te, S, sulfur, sulphur

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109830659 A (WUYI UNIVERSITY) 31 May 2019 (2019-05-31) claims 1-10	1-10
PX	CN 109888203 A (WUYI UNIVERSITY) 14 June 2019 (2019-06-14) claims 1-10	1-10
X	CN 107579235 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 12 January 2018 (2018-01-12) claims 1-6, and description, paragraphs [0012]-[0044]	1-10
X	CN 106025236 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 12 October 2016 (2016-10-12) claims 1-3	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
"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	Date of mailing of the international search report
19 October 2019	**30 October 2019**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/098473

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 109830659 A	31 May 2019	None	
CN 109888203 A	14 June 2019	None	
CN 107579235 A	12 January 2018	None	
CN 106025236 A	12 October 2016	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/098473

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)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)

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）)

CNABS、DWPI、SIPOABS、CNTXT、CNKI:二维，碳，mxene，碲，硫，two，dimension，carbon，Te，S,sulfur，sulphur

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 109830659 A (五邑大学) 2019年 5月 31日 (2019-05-31) 权利要求1-10	1-10
PX	CN 109888203 A (五邑大学) 2019年 6月 14日 (2019-06-14) 权利要求1-10	1-10
X	CN 107579235 A (哈尔滨工业大学) 2018年 1月 12日 (2018-01-12) 权利要求1-6，说明书第[0012]至[0044]段	1-10
X	CN 106025236 A (陕西科技大学) 2016年 10月 12日 (2016-10-12) 权利要求1-3	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

“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	国际检索报告邮寄日期
2019年 10月 19日	2019年 10月 30日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 常莎莎 电话号码 010-62412320

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/098473

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 109830659 A	2019年 5月 31日	无	
CN 109888203 A	2019年 6月 14日	无	
CN 107579235 A	2018年 1月 12日	无	
CN 106025236 A	2016年 10月 12日	无	