

(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 6 月 25 日 (25.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/125560 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/134 (2010.01) **H01M 10/054** (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) **H01M 10/058** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/125433

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 14 日 (14.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201811545950.7 2018 年 12 月 17 日 (17.12.2018) CN

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。高齐励 (GAO, Qili);

中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。张苗 (ZHANG, Miao); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市科进知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHENZHEN KEJIN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市南山区粤兴三道二号虚拟大学园产业化基地 A701 室, Guangdong 518055 (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,

(54) **Title:** PRE-EMBEDDED POTASSIUM NEGATIVE ELECTRODE, PREPARATION METHOD AND USE, AND POTASSIUM-BASED DOUBLE ION BATTERY, PREPARATION METHOD THEREFOR AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 预嵌钾负极、制备方法和应用、钾基双离子电池及其制备方法和用电设备

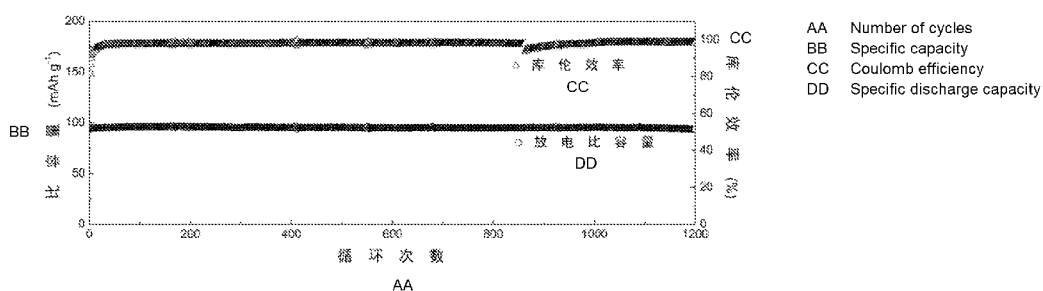


图 1

(57) **Abstract:** A pre-embedded potassium negative electrode, a preparation method and use, and a potassium-based double ion battery, a preparation method therefor and an electric device, belonging to the technical field of energy storage devices. A pre-embedded potassium negative electrode, comprising: a metal foil and an SEI film layer formed on the surface of the metal foil; or, a metal foil and a potassium-metal alloy layer formed on the surface of the metal foil; or, a metal foil, a potassium-metal alloy layer and an SEI film layer formed on the surface of the metal foil. Pre-embedding potassium to form a uniform SEI film layer and/or a potassium-metal alloy layer on the surface of a metal negative electrode to protect the metal negative electrode can achieve uniform diffusion of potassium ions, and can effectively avoid severe partial volume expansion and damages to electrode structure due to non-uniform alloying of potassium ions and the metal negative electrode during a battery circulation. In addition, pre-embedding of potassium ions also effectively reduces the irreversible consumption of potassium ions during forming of the negative electrode SEI film, and ensures the cycle stability and high specific capacity of a battery.

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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 预嵌钾负极、制备方法和应用、钾基双离子电池及其制备方法和用电设备, 属于储能器件技术领域。预嵌钾负极, 包括: 金属箔和形成于金属箔表面上的SEI膜层; 或, 金属箔和形成于金属箔表面上的钾-金属合金层; 或, 金属箔, 形成于金属箔表面上的钾-金属合金层和SEI膜层。通过预嵌钾的方式在金属负极表面生成均匀的SEI膜层和/或钾-金属合金层用以保护金属负极, 能够实现均匀的钾离子扩散, 有效避免电池循环过程中由于钾离子与金属负极的不均匀合金化引起的部分体积膨胀严重和电极结构破坏。此外, 钾离子的提前预嵌也有效减少了负极SEI膜形成过程中的钾离子不可逆消耗, 保证了电池的循环稳定性以及高比容量。

预嵌钾负极、制备方法和应用、钾基双离子电池及其制备方法和用电设备

技术领域

本申请属于储能器件技术领域，特别涉及预嵌钾负极、制备方法和应用、钾基双离子电池及其制备方法和用电设备。

背景技术

锂离子可充电二次电池因其高能量密度、长循环寿命、可多次使用等优势得以广泛应用，但是随着锂资源不断的开发损耗以及人们对于便携式电池的需求的日益增长，供需关系的失衡让人们逐渐意识到研发新的可充电系统以避免对锂离子电池的过分依赖势在必行，如钠离子电池（SIBs）、钾离子电池（PIBs）、镁离子电池（MIBs）、铝离子电池（AIBs）以及双离子电池（DIBs）等。

其中，钾基双离子电池结合了钾离子电池与双离子电池各自的优点，既充分利用了成本低廉的钾离子作为储能介质，又利用了阴阳离子分别在正负极材料上嵌入和脱嵌的灵活工作模式。现有技术中，钾基双离子电池有些采用石墨电极作为正极和负极，例如公开号为 CN108630939A 的中国专利，采用石墨电极作为正极和负极，避免过渡金属化合物的使用以降低成本，但是由于钾离子的尺寸较大，导致了碳材料储钾容量的局限，其可逆充放电容量过低，远远不能满足常规器件需求。

随后，金属负极材料的研发提升了全电池的容量；同时金属负极作为集流

体,可在进一步提高器件能量密度的同时有效提高锂离子电池的安全性,高效电池体系电池的比能量密度高、成本低。例如先进材料中文献 (Advanced Materials, 2017, 29(19):1700519) 最先报道了以金属箔材作为钾基双离子电池负极。首先,金属箔材可以将负极和集流体一体化,其次钾与金属负极发生的合金化反应对应着更高的理论比容量,这有效提高了电池体系的能量密度,降低了生产成本。但是金属箔材作为负极极片存在如下问题使其循环稳定性大打折扣: (1) 钾离子与金属合金化过程中,负极材料反复脱嵌钾,其结构遭到破坏粉化并引起电池容量衰减; (2) 粉化的金属箔材与电解液在新的界面不断反应形成的新的 SEI 膜,电解液以及其中的钾盐被不断消耗,同时不断增厚的 SEI 膜造成界面阻抗增加,库伦效率降低,电池容量衰减。

发明内容

本申请的第一目的在于提供一种预嵌钾负极,该负极的结构完整性或稳定性好,有助于提高库伦效率,从而提高电池的稳定性及高倍率电流下充放电性能,能够克服上述问题或者部分的解决上述问题。

本申请的第二目的在于提供一种预嵌钾负极的制备方法,该方法能够在金属箔材表面形成 SEI 膜层和/或钾-金属合金层,提高负极的结构完整性或稳定性,有助于提高库伦效率,从而提高电池的稳定性及高倍率电流下充放电性能,能够克服上述问题或者部分的解决上述问题。

本申请的第三目的在于提供一种预嵌钾负极或所述的预嵌钾负极的制备方法得到的预嵌钾负极在钾基双离子电池中的应用。

本申请的第四目的在于提供一种钾基双离子电池。

本申请的第五目的在于提供一种钾基双离子电池的制备方法。将本申请的预嵌钾负极应用在钾基双离子电池中，能够赋予钾基双离子电池循环稳定性好，库伦效率高，高倍率电流条件下充放电性能优异等特点。

本申请的第六目的在于提供一种用电设备，包括上述的钾基双离子电池。

为实现上述目的，本申请提供了如下技术方案为：

根据本申请的一个方面，本申请提供一种预嵌钾负极，所述负极包括：

金属箔和形成于金属箔表面上的 SEI 膜层；

或，金属箔和形成于金属箔表面上的钾-金属合金层；

或，金属箔，与所述金属箔相对设置的钾-金属合金层，以及设置于所述金属箔和钾-金属合金层之间的 SEI 膜层；

或，金属箔，与所述金属箔相对设置的 SEI 膜层，以及设置于所述金属箔和 SEI 膜层之间的钾-金属合金层。

本申请实施例采取的技术方案还包括：所述金属箔为能够与钾离子合金化/去合金化作用的金属、合金或金属复合材料；

所述金属箔同时作为负极活性材料和负极集流体；

所述金属为钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中的至少一种；

或，所述合金为至少包含钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中任意一种的合金；

或，所述金属复合材料为至少包含钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中任意一种的复合材料；

金属箔为锡、锡合金或含锡的复合材料。

根据本申请的另一个方面，本申请提供了一种预嵌钾负极的制备方法，提

供一半电池，对所述半电池进行充电和/或放电；

其中，所述半电池的负极为金属箔；

所述半电池的电解液为含有添加剂的钾盐溶液；

所述半电池的对电极为能够提供钾源的材料，对电极与负极间产生电势差，实现钾离子的传输。

本申请实施例采取的技术方案还包括：所述金属箔为能够与钾离子合金化/去合金化作用的金属、合金或金属复合材料；

所述金属箔同时作为负极活性材料和负极集流体；

所述金属为钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中的至少一种；

或，所述合金为至少包含钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中任意一种的合金；

或，所述金属复合材料为至少包含钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中任意一种的复合材料；

金属箔为锡、锡合金或含锡的复合材料。

本申请实施例采取的技术方案还包括：所述电解液包括钾盐、添加剂和非水溶剂；

所述钾盐包括六氟磷酸钾、氯化钾、氟化钾、硫酸钾、碳酸钾、磷酸钾、硝酸钾、二氟草酸硼酸钾、焦磷酸钾、十二烷基苯磺酸钾、十二烷基硫酸钾、柠檬酸三钾、偏硼酸钾、硼酸钾、钼酸钾、钨酸钾、溴化钾、亚硝酸钾、碘酸钾、碘化钾、硅酸钾、木质素磺酸钾、草酸钾、铝酸钾、甲基磺酸钾、醋酸钾、重铬酸钾、六氟砷酸钾、四氟硼酸钾、高氯酸钾、三氟甲烷磺酰亚胺钾或三氟甲烷磺酸钾中的至少一种；

电解液中钾盐的浓度范围为 0.1~10mol/L;

所述添加剂包括成膜添加剂、稳定剂、改善高低温性能添加剂、导电添加剂或阻燃添加剂中的至少一种;

添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、三氟代碳酸丙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砷、苯甲醚、乙酰胺、二氯杂苯、间二氯杂苯、12-冠醚-4、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙酸基乙烷、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砷、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、氧化铝、氧化镁、碳酸钾、碳酸钙或碳酸锂中的至少一种,优选为氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯和三氟代碳酸丙烯酯中的至少一种;

电解液中添加剂的质量分数为 0.1~20%;

所述非水溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺、氟代碳酸乙烯酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚、二甲基砷、二甲醚、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯或亚硫酸二乙酯或冠醚中的至少一种,优选为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合溶剂;

能够提供钾源的材料包括含钾的化合物或钾金属箔。

本申请实施例采取的技术方案还包括:所述电解液中钾盐的浓度范围为 0.5~1.5mol/L。

本申请实施例采取的技术方案还包括：所述电解液中添加剂的质量分数为2~10%。

本申请实施例采取的技术方案还包括：对所述半电池进行充电和/或放电包括：将半电池连接到充放电测试仪上进行恒流放电，以设定的放电电量为标准，达到设定的放电电量后，停止测试，拆解得到预嵌钾负极；

放电电流为0.1~5C；

设定的放电电量为0.02~0.5mAh；

所述半电池还包括隔膜，所述隔膜包括多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜、玻璃纤维纸或多孔陶瓷隔膜中的一种或多种。

根据本申请的另一个方面，本申请提供一种以上所述的预嵌钾负极或由上述的预嵌钾负极的制备方法得到的预嵌钾负极在钾基双离子电池中的应用。

根据本申请的另一个方面，本申请提供一种钾基双离子电池，包括负极、正极、介于正负极之间的隔膜以及电解液；

所述负极为上述的预嵌钾负极或由上述的预嵌钾负极的制备方法得到的预嵌钾负极；

所述正极包括正极集流体和正极材料，正极材料包括正极材料活性物质，正极材料活性物质为能够可逆地插嵌、脱嵌电解液中阴离子的石墨类碳材料；

所述正极材料活性物质为膨胀石墨。

根据本申请的另一个方面，本申请提供一种钾基双离子电池的制备方法，将负极、电解液、隔膜以及正极进行组装，得到钾基双离子电池；

所述方法包括以下步骤：

(a) 制备钾离子半电池，将钾离子半电池进行恒流充电和/或放电，以设定的放电电量为标准，停止测试后拆解得到预嵌钾负极；

(b) 将步骤 (a) 得到的预嵌钾负极与电解液、隔膜以及正极进行组装，得到钾基双离子电池。

根据本申请的另一个方面，本申请提供一种用电设备，包括上述的钾基双离子电池或上述钾基双离子电池的制备方法得到的钾基双离子电池。

相对于现有技术，本申请实施例产生的有益效果在于：

1、本申请提供的预嵌钾负极，在金属箔材表面上设置有 SEI 膜层和/或钾-金属合金层，即在金属负极上预嵌钾以保护金属负极，还能够实现均匀的钾离子扩散，有效避免电池循环过程中由于钾离子与金属负极的不均匀合金化引起的部分体积膨胀严重和电极结构破坏。此外，钾离子的提前预嵌也有效减少了负极 SEI 膜形成过程中的钾离子不可逆消耗，从而保证了电池的循环稳定性以及高比容量。

2、本申请的制备方法通过预嵌钾的方式，在金属箔材表面形成稳定的 SEI 膜层和/或钾-金属合金层，保护了材料结构的同时引入了更多钾离子；能够提高负极的结构完整性或稳定性，有助于提高库伦效率，从而提高电池的稳定性及高倍率电流下充放电性能，进而克服现有的钾双离子电池中循环稳定性较差及高倍率电流条件下充放电性能显著下降等问题。同时，该制备方法简单易行，方便控制，过程安全，成本低廉，易于实现大规模工业化生产。

3、在金属箔材表面形成 SEI 膜层和/或钾-金属合金层，适量的钾-金属合金层既保证金属负极结构的完整性又改变金属箔材内部应力；SEI 膜层相比于双离子电池自身反应不断生成的 SEI 膜更均匀也更稳定，可以保护金属负极的结构，降低了新 SEI 膜生成的速度；钾离子的提前预嵌缓解了双离子电池的电解液中钾盐的溶解局限，同时规避了 SEI 膜反复形成过程中钾盐钾过度消耗所带来的容量衰减；稳定的 SEI 膜有利于钾离子从电解液到金属负极材料的快速传

输，能够有效提高双离子电池的首圈库伦效率。

4、本申请提供的钾基双离子电池或钾基双离子电池的制备方法，由于采用了上述了预嵌钾负极，因而具有成本低廉、结构稳定、库伦效率高、循环性能好、高倍率电流条件下充放电性能优异等优点。

附图说明

为了更清楚地说明本申请具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本申请的一些实施方式，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的附图。

图1是本发实施例7提供的钾基双离子电池的循环性能图；

图2是本申请实施例12提供的钾基双离子电池的倍率性能图；

图3是本申请实施例12提供的钾基双离子电池的充放电曲线图。

具体实施方式

为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，下面将结合实施方式和实施例对本申请的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施方式和实施例仅用于说明本申请，而不应视为限制本申请的范围。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。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。

需要说明的是：

本申请中，如果没有特别的说明，本文所提到的所有实施方式以及优选实施方法可以相互组合形成新的技术方案。

本申请中，如果没有特别的说明，本文所提到的所有技术特征以及优选特征可以相互组合形成新的技术方案。

本申请中，除非有其他说明，数值范围“a~b”表示a到b之间的任意实数组合的缩略表示，其中a和b都是实数。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式，可以分别为一个或多个下限，和一个或多个上限。

本申请中，除非另有说明，各个反应或操作步骤可以顺序进行，也可以不按照顺序进行。优选地，本文中的方法是顺序进行的。

除非另有说明，本文中所用的专业与科学术语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。此外，任何与所记载内容相似或均等的方法或材料也可应用于本申请中。

现有技术中关于预嵌锂负极及其制备方法已经有了一些研究，例如公开号为CN104681311A的专利公开了一种锂离子电池的预嵌锂方法。但是，在本申请的申请日之前尚未发现关于预嵌钾负极及其制备方法的相关报道。

预嵌钾与预嵌锂存在区别，两者的区别主要如下：(1) 两者的目的不同，电容器制备中预嵌锂的步骤是为电容器的正常工作提供足量的锂离子，要求锂的嵌入量足够多；而本申请的目的之一是向金属箔材中嵌入适量的钾并在表面形成均匀的SEI膜，提高双离子电池的稳定性；(2) 两者锂/钾源不同，预嵌锂只利用了电解液中的锂盐，需要反复充放电，多达100次，耗时过长，而本申请的目的之一是有效利用钾箔与金属箔材的电势差，小电流放电一次就能够

实现金属箔材的改性；(3) 钾离子的离子半径相比锂离子要大，钾离子在电极材料中的嵌入也更困难，实现均匀嵌钾的负极表面改性较难；(4) 由于两者的目的不同，本申请对金属箔材的嵌钾反应深度以及均匀性有其特殊的要求。因此本申请与锂离子电容器/电池中预嵌锂研究有较大的区别。

第一方面，在至少一个实施例中提供一种预嵌钾负极，所述负极包括：

金属箔和形成于金属箔表面上的 SEI 膜层；

或，金属箔和形成于金属箔表面上的钾-金属合金层；

或，金属箔，与所述金属箔相对设置的钾-金属合金层，以及设置于所述金属箔和钾-金属合金层之间的 SEI 膜层；

或，金属箔，与所述金属箔相对设置的 SEI 膜层，以及设置于所述金属箔和 SEI 膜层之间的钾-金属合金层。

为缓解现有的金属负极存在的不足，本申请提供一种预嵌钾负极以提高钾基双离子电池的稳定性及高倍率电流下充放电性能，进而克服现有的钾基双离子电池中循环稳定性较差及高倍率电流条件下充放电性能显著下降的问题，从而为钾双离子电池的有效应用提供保证。

可以理解的是，本申请的预嵌钾负极包括金属箔和设置在所述金属箔表面上的 SEI 膜层和/或钾-金属合金层；

其中，所述金属箔为能够与钾离子合金化/去合金化作用的金属、合金或金属复合材料。

本申请通过预嵌钾的方式在金属负极表面生成均匀的固体电解质层（SEI 膜）和/或钾-金属合金层用以保护钾双离子电池金属负极。表面均匀修饰 SEI 膜层和/或钾-金属合金层的金属箔负极用于钾双离子电池中能够实现均匀的钾离子扩散，有效避免电池循环过程中由于钾离子与金属负极的不均匀合金化

引起的部分体积膨胀严重和电极结构破坏。此外，钾离子的提前预嵌也有效减少了负极 SEI 膜形成过程中的钾离子不可逆消耗，从而保证了电池的循环稳定性以及高比容量。

需要说明的是：

“SEI 膜”是指 Solid Electrolyte Interface 膜，即固体电解质膜，其形成于二次电池首次放电过程中，是电极材料与电解液在固液相界面上发生反应，从而形成的一层覆盖于电极材料表面的钝化层。SEI 膜能在有机溶剂中稳定存在，并且能有效阻止溶剂分子的通过，避免溶剂分子与电极材料反应造成电极材料的破坏；而钾离子却可以经过该 SEI 膜自由地嵌入和脱出，不会对电池的充放电以及循环性能产生不良影响。但是，SEI 在形成过程中消耗了钾离子，产生不可逆的充放电容量，降低了电极材料的充放电效率。在循环过程中，固液相界面的变化造成 SEI 不断的增长，消耗电解液，会造成容量的加速衰减。过厚的 SEI 膜增加了界面的钾离子传输阻抗，降低了整个体系的动力学。

“钾-金属合金层”是指，含钾的材料与金属箔材发生合金化反应形成的金属材料与钾的合金，其既能够保证金属负极结构的完整性，又可以改变金属箔材的内部应力。

“SEI 膜层和/或钾-金属合金层”是指，在金属箔材表面上形成 SEI 膜层，或者在金属箔材表面上形成钾-金属合金层，或者在金属箔材表面上形成 SEI 膜层和钾-金属合金层。

“能够与钾离子发生合金化/去合金化作用的金属、合金或金属复合材料”是指能够与钾离子发生合金化/去合金化作用的金属、能够与钾离子发生合金化/去合金化作用的合金材料或能够与钾离子发生合金化/去合金化作用的金属复合导电材料。

“合金”是指由两种或两种以上的金属与金属或非金属经一定方法所合成的具有金属特性的物质。

“金属复合材料”是指金属与其他非金属材料结合所形成的金属基复合导电材料。典型但非限制性的金属复合材料包括石墨烯-金属复合材料、碳纤维-金属复合材料或陶瓷-金属复合材料等。

可以理解的是，本申请对于金属箔材的具体类型没有特殊限制，只要不对本申请的目的产生限制即可。

在一种优选的实施方式中，所述金属箔为能够与钾离子合金化/去合金化作用的金属、合金或金属复合材料；

优选地，金属箔同时作为负极活性材料和负极集流体。

采用能够与钾离子合金化/去合金化作用的金属箔片同时作为负极活性材料和负极集流体，起到导电和发生反应的双重作用，使常规钾离子电池负极的负极活性材料和负极集流体两种要素省略为一种，相比于现有技术中的负极通常包括起导电作用的集流体和用于发生反应的活性材料，节省了一个部件的体积和重量，简化了器件制造工艺，且有利于增加活性材料占比，能够获得更高的能量密度，进一步增加了电池的能量密度和比容量；并且该负极材料含量丰富，价格更低廉，有效降低了电池的生产成本。

负极金属箔材为可以与钾形成合金的相关金属、合金或金属复合材料。

优选地，所述金属为钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中的至少一种，优选为钠、锡、锂、锌、铅或锑中的至少一种；

或，所述合金为至少包含钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中任意一种的合金，优选为至少包含钠、锡、锂、锌、铅或锑中任意一种的合金；上述合金典型但非限制性的为铝锡合金、钠锌合金、铜铁合金、锌

镍合金、锑铋合金、铝锡镁合金或镍钛锰合金等。

或，所述金属复合材料为至少包含钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锑或铋中任意一种的复合材料，优选为至少包含钠、锡、锂、锌、铅或锑中任意一种的复合材料；上述复合材料典型但非限制性的为锡/石墨烯复合箔片、钠/石墨烯复合箔片或锌/石墨烯复合箔片等。

优选地，金属箔为锡、锡合金或含锡的复合材料，

更优选地，金属箔为锡箔。

需要说明的是，上述金属材料的形态优选为箔材，制备得到的预嵌钾负极的形态优选为片状。

第二方面，在至少一个实施例中提供一种预嵌钾负极的制备方法，提供一半电池，对所述半电池进行充电和/或放电；

其中，所述半电池的负极为金属箔；

所述半电池的电解液为含有添加剂的钾盐溶液；

所述半电池的对电极为能够提供钾源的材料，对电极与负极间产生高电势差，实现钾离子的传输。

根据本申请，为缓解现有的金属负极存在的问题，提出了一种通过预嵌钾以提高钾双离子电池稳定性及高倍率电流下充放电性能的方法，克服现有钾双离子电池中循环稳定性较差及高倍率电流条件下充放电性能显著下降的问题，从而为钾双离子电池的有效应用提供保证。该方法制得的预嵌钾负极包括金属箔材和设置在所述金属箔材表面上的 SEI 膜层和/或钾-金属合金层，并具有以下特点：(1) 适量的钾-金属合金层既保证金属负极结构的完整性又改变金属箔材内部应力；(2) 小电流预放电所生成的 SEI 膜相比于双离子电池自身反应不断生成的 SEI 膜更均匀也更稳定，可以保护金属负极的结构，降低了新 SEI

膜生成的速度；(3) 钾离子的提前预嵌也缓解了双离子电池的电解液中钾盐的溶解局限，同时规避了 SEI 膜反复形成过程中钾盐钾过度消耗所带来容量衰减；(4) 稳定的 SEI 膜有利于钾离子从电解液到金属负极材料的快速传输，能够有效提高双离子电池的首圈库伦效率。

此外，上述方法操作简单，容易实现，可控性好，成本低廉，易于推广应用。

需要说明的是，“钾源”为能够提供钾源的材料，是指含有钾的材料，并且材料中的钾在半电池充电或放电过程中与负极金属箔材产生高电势差实现钾离子的有效传输，进而与在负极金属箔材的表面形成 SEI 膜层和/或钾-金属合金层。

可以理解的是，该制备方法中的金属箔的优选实施方式，可参见上述预嵌钾负极中的金属箔的优选实施方式，在此不再赘述。

在一种优选的实施方式中，所述电解液包括钾盐、添加剂和非水溶剂；电解液中的添加剂可用于提高 SEI 膜的稳定性和均一性。

需要说明的是，本申请对于半电池电解液中钾盐的具体类型没有特殊限制，可采用本领域常用的钾盐，只要不对本申请的目的产生限制即可。

优选地，所述钾盐包括但不限于六氟磷酸钾、氯化钾、氟化钾、硫酸钾、碳酸钾、磷酸钾、硝酸钾、二氟草酸硼酸钾、焦磷酸钾、十二烷基苯磺酸钾、十二烷基硫酸钾、柠檬酸三钾、偏硼酸钾、硼酸钾、钼酸钾、钨酸钾、溴化钾、亚硝酸钾、碘酸钾、碘化钾、硅酸钾、木质素磺酸钾、草酸钾、铝酸钾、甲基磺酸钾、醋酸钾、重铬酸钾、六氟砷酸钾、四氟硼酸钾、高氯酸钾、三氟甲烷磺酰亚胺钾或三氟甲烷磺酸钾中的一种或至少两种，

更优选地，钾盐为六氟磷酸钾。

优选地, 电解液中钾盐的浓度范围为 $0.1 \sim 10 \text{ mol/L}$, 优选为 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$; 上述钾盐的浓度典型但非限制性的为 0.1 mol/L 、 0.5 mol/L 、 1 mol/L 、 1.5 mol/L 、 2 mol/L 、 3 mol/L 、 4 mol/L 、 5 mol/L 、 6 mol/L 、 7 mol/L 、 8 mol/L 、 9 mol/L 或 10 mol/L 。

需要说明的是, 本申请对于半电池电解液中添加剂的具体类型没有特殊限制, 只要可提高 SEI 膜的稳定性和均一性, 不对本申请的目的产生限制即可。

优选地, 所述添加剂包括成膜添加剂、稳定剂、改善高低温性能添加剂、导电添加剂或阻燃添加剂中的至少一种;

优选地, 添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、三氟代碳酸丙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氟代甲酸甲酯、二甲基亚砷、苯甲醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、12-冠醚-4、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙氧基乙烷、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砷、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、氧化铝、氧化镁、碳酸钾、碳酸钙或碳酸锂中的至少一种, 优选为氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯和三氟代碳酸丙烯酯中的至少一种;

更优选地, 添加剂为氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、碳酸亚乙烯酯 (VC)、碳酸乙烯亚乙酯 (VEC) 或三氟代碳酸丙烯酯 (TFPC) 中的一种或至少两种。

优选地, 电解液中添加剂的质量分数为 $0.1 \sim 20\%$, 优选为 $2 \sim 10\%$; 上述添加剂的质量分数典型但非限制性的为 0.1% 、 0.5% 、 1% 、 2% 、 4% 、 6% 、 8% 、 10% 、 12% 、 14% 、 16% 、 18% 或 20% 。通过调节添加剂的质量分数, 可以调控高 SEI 膜的稳定性和均一性, 当添加剂的质量分数为 $0.1 \sim 20\%$ 时, SEI 的厚度

合理，稳定性和均一性好，同时不会影响负极的电化学性能。

需要说明的是，本申请对于半电池电解液中非水溶剂的具体类型没有特殊限制，可采用本领域常用的非水溶剂，只要不对本申请的目的产生限制即可。

优选地，所述非水溶剂包括碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、乙酸乙酯(EA)、 γ -丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)、1,3-二氧环戊烷(DOL)、4-甲基-1,3-二氧环戊烷(4MeDOL)、二甲氧甲烷(DMM)、1,2-二甲氧丙烷(DMP)、三乙二醇二甲醚(DG)、二甲基砜(MSM)、二甲醚(DME)、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、亚硫酸二甲酯(DMS)、亚硫酸二乙酯(DES)或冠醚(12-冠-4)中的至少一种。

上述溶剂典型但非限制性的为碳酸丙烯酯，碳酸乙烯酯，碳酸二乙酯，碳酸二甲酯，碳酸甲乙酯，甲酸甲酯，乙酸甲酯，N,N-二甲基乙酰胺，氟代碳酸乙烯酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯，乙酸乙酯， γ -丁内酯，四氢呋喃，2-甲基四氢呋喃，1,3-二氧环戊烷，4-甲基-1,3-二氧环戊烷，二甲氧甲烷，1,2-二甲氧丙烷，三乙二醇二甲醚，二甲基砜，二甲醚，亚硫酸乙烯酯，亚硫酸丙烯酯，亚硫酸二甲酯，亚硫酸二乙酯，冠醚(12-冠-4)，碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯的组合，碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的组合，碳酸二乙酯和碳酸二甲酯的组合，碳酸甲乙酯和甲酸甲酯的组合，乙酸甲酯和N,N-二甲基乙酰胺的组合，氟代碳酸乙烯酯和丙酸甲酯的组合，丙酸乙酯和乙酸乙酯的组合， γ -丁内酯和四氢呋喃的组合，2-甲基四氢呋喃和1,3-二氧环戊烷的组合，1,2-二甲氧丙烷和三乙二醇二甲醚的组合，二甲基砜和二甲醚的组合，亚硫酸乙烯酯和亚硫酸

丙烯酯的组合，碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的组合，碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和甲酸甲酯的组合，乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺和氟代碳酸乙烯酯的组合，丙酸甲酯、丙酸乙酯和乙酸乙酯的组合， γ -丁内酯、四氢呋喃和2-甲基四氢呋喃的组合，1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷和二甲氧甲烷的组合，二甲醚、亚硫酸乙烯酯和亚硫酸丙烯酯的组合，或，亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯和冠醚（12-冠-4）的组合等。

更优选地，非水溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合溶剂。

在一种优选的实施方式中，所述钾源包括含钾的化合物或钾金属箔；

优选地，所述钾源为钾金属箔。

根据本申请，半电池中包含钾源，半电池钾源能与负极产生高电势差实现钾离子的有效传输。

上述“含钾的化合物”是指，钾与其他一种或两种以上元素组成的物质。例如，含钾的化合物可以为硫化钾氟化钾、草酸钾、钴酸钾等。

本申请中，钾源优选采用的是平整的钾金属箔。

在一种优选的实施方式中，对所述半电池进行充电和/或放电包括：将半电池连接到充放电测试仪上进行恒流放电，以设定的放电电量为标准，达到设定的放电电量后，停止测试，拆解得到预嵌钾负极；

优选地，放电电流为 0.1~5C；

优选地，放电电量为 0.02~0.5mAh；

优选地，所述半电池还包括隔膜，所述隔膜包括多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜、玻璃纤维纸或多孔陶瓷隔膜中的一种或多种。

可以理解的是，本申请对于半电池隔膜没有特殊限制，可采用本领域常用的隔膜，只要不对本申请的目的产生限制即可。

以上可以看出，本申请所采用的预嵌钾改性金属负极是将钾金属置于负极，金属箔材为对电极制备钾离子半电池，将半电池放到充放电测试仪上，恒流放电，控制放电量，得到表面均匀覆盖 SEI 膜层及均匀预嵌钾的金属箔材，将改性后的金属箔材-预嵌钾负极作为钾双离子电池的负极。主要具有以下特征：(1) 适量的钾-金属合金层既保证金属负极结构的完整性又改变金属箔材内部应力；(2) 小电流预放电所生成的 SEI 膜相比于双离子电池自身反应不断生成的 SEI 膜更均匀也更稳定，可以保护金属负极的结构，降低了新 SEI 膜生成的速度；(3) 钾离子的提前预嵌也缓解了双离子电池的电解液中钾盐的溶解局限，同时规避了 SEI 膜反复形成过程中钾盐钾过度消耗所带来容量衰减；(4) 稳定的 SEI 膜有利于钾离子从电解液到金属负极材料的快速传输，能够有效提高双离子电池的首圈库伦效率。

进一步的，根据本申请，该制备方法中，负极金属箔材要求能够与钾形成钾-金属合金，实现钾的预嵌；预嵌钾半电池钾源与负极间产生高电势差，实现钾离子的有效传输；电解液中的添加剂用于提高 SEI 膜的稳定性和均一性。此外，对于预嵌钾半电池放电电流和放电电量的调控同样具有重要作用。预嵌钾半电池放电电流用于控制钾-金属合金晶粒尺寸和优化金属箔的内部应力；预嵌钾半电池放电电量用于控制钾-金属合金层的厚度及稳定程度可以为导电碳材料、导电金属材料也可以是导电高分子。

在本申请技术方案的基础上，预嵌钾半电池放电电流用于控制钾-金属合金晶粒尺寸和优化金属箔的内部应力，控制预嵌钾过程的放电电流为 0.1~5C；典型但非限制性的放电电流例如可以为 0.1C、0.2C、0.5C、0.6C、0.9C、1C、1.5C、2C、2.5C、3C、3.5C、4C、4.5C 或 5C。

在本申请技术方案的基础上，预嵌钾半电池放电电量用于控制钾-金属合

金层的厚度及稳定程度可以为导电碳材料、导电金属材料也可以是导电高分子，控制预嵌钾过程的放电电量为 0.02~0.5mAh；典型但非限制性的放电电量例如可以为 0.02mAh、0.05mAh、0.08mAh、0.1mAh、0.15mAh、0.2mAh、0.25mAh、0.3mAh、0.4mAh 或 0.5mAh。

进一步地，所述预嵌钾负极的制备方法包括以下步骤：

(a) 将负极金属箔清洗干净，干燥后进行裁切并冲压平整，得所需尺寸的金属箔，备用；

(b) 将所需尺寸的多孔聚合物薄膜或无机多孔薄膜或有机/无机复合隔膜作为隔膜，将其冲切成所需尺寸，备用；

(c) 将钾金属碾压平整后裁切成所需尺寸（其尺寸略大于金属箔尺寸），备用；

(d) 配制含有添加剂的电解液，备用；

(e) 将上述金属箔、隔膜、钾箔和电解液组装成钾离子半电池；

(f) 将钾离子半电池连接到充放电测试仪上，以恒定的适量电流进行一次放电，以设定的放电量为标准，达到设定的放电量后停止测试取下电池，拆解电池得到的预嵌钾的金属箔片即为预嵌钾负极。

第三方面，在至少一个实施例中提供一种所述的预嵌钾负极或所述的预嵌钾负极的制备方法得到的预嵌钾负极在钾基双离子电池中的应用。

将本申请的预嵌钾负极应用在钾基双离子中，可得到新的钾离子电池体系，缓解现有的电池循环稳定性较差，首圈库伦效率低，高倍率电流条件下充放电性能显著下降的问题。即本申请通过预嵌钾的方式得到均匀的钾-金属合金层和稳定的 SEI 膜层，保护了材料结构的同时引入了更多钾离子。

第四方面，在至少一个实施例中提供一种钾基双离子电池，包括负极、正

极、介于正负极之间的隔膜以及电解液；

所述负极为以上所述的预嵌钾负极或以上所述的预嵌钾负极的制备方法得到的预嵌钾负极；

优选地，所述正极包括正极集流体和正极材料，正极材料包括正极材料活性物质，正极材料活性物质为能够可逆地插嵌、脱嵌电解液中阴离子的石墨类碳材料；

优选地，所述正极材料活性物质为膨胀石墨。

根据本申请，该钾基双离子电池为简便、可控性好的预嵌钾改性双离子电池，提高了钾双离子电池稳定性及高倍率电流下充放电性能的方法，克服了现有钾双离子电池中循环稳定性较差及高倍率电流条件下充放电性能显著下降的问题。

应当理解的是，上述钾基双离子电池的核心在于包括采用上述预嵌钾负极，除此之外，该钾基双离子电池还包括现有双离子电池的其他组件或部件，例如，与预嵌钾负极相匹配的正极、电解液、隔膜和壳体等，本申请对此并不作特别限制；另外，该钾基双离子电池的制备方法也可采用现有的制备方法进行制备即可，本申请对此并不作特别限制。

在一种优选的实施方式中，所述双离子电池正极包括正极集流体和正极材料，正极材料包括正极材料活性物质，正极材料活性物质为能够可逆地插嵌、脱嵌电解液中阴离子的石墨类碳材料；

优选地，所述正极活性材料为膨胀石墨；

优选地，所述正极集流体为铝、铜、锡、锌、铅、铁、镍、金、镁、锌或锆中任意一种的金属；或，所述正极集流体为至少包含铝、铜、锡、锌、铅、铁、镍、金、镁、锌或锆中任意一种的合金；或，所述正极集流体为至少包含

铝、铜、锡、锌、铅、铁、镍、金、镁、锌或锆中任意一种的金属复合物；优选地，优选为涂炭铝箔；

优选地，导电剂包括导电炭黑、导电碳球、导电石墨、碳纳米管、碳纤维或石墨烯中的一种或至少两种；

优选地，粘结剂包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、SBR 橡胶、聚烯烃类粘结剂中的一种或至少两种；

优选地，在本申请技术方案的基础上，正极材料包括 70~95wt% 的正极材料活性物质、2~20wt% 的导电剂和 3~10wt% 的粘结剂；

优选地，隔膜包括多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜、玻璃纤维纸、多孔陶瓷隔膜中的一种或多种。

优选地，将正极和负极连接的方式为组装为半电池后将正极和负极通过充放电设备进行连接。

第五方面，在至少一个实施例中提供一种所述的钾基双离子电池的制备方法，将负极、电解液、隔膜以及正极进行组装，得到钾基双离子电池。

优选地，所述方法包括以下步骤：

(a) 制备钾离子半电池，将钾离子半电池进行恒流充电和/或放电，以设定的放电电量为标准，停止测试后拆解得到预嵌钾负极；

(b) 将步骤 (a) 得到的预嵌钾负极与电解液、隔膜以及正极进行组装，得到钾基双离子电池。

可以理解的是，上述钾基双离子电池的制备方法，即通过预嵌钾以提高钾基双离子电池性能的方法，主要包括两个阶段：

阶段一：制备钾-金属箔半电池，将钾离子半电池连接到充放电测试仪上进行恒定的电流放电，以设定的放电量为标准，停止测试后拆解电池得到

预处理后的金属箔，即预嵌钾负极。

阶段二：拆解后的金属箔作为双离子电池的负极重新组装为改性后的钾基双离子电池。

需要说明的是，钾半电池电解液包括钾盐、电解液添加剂和非水溶剂。钾基双离子电池电解液包括钾盐和非水溶剂。其中钾基双离子电池电解液中的钾盐和非水溶剂，均可参照上述的半电池电解液中的钾盐和非水溶剂的介绍，二者可采用相同或类似的钾盐和电解液。

进一步的，双离子电池的电解质包括液态电解液、凝胶电解质或固体电解质。

将正极和负极连接的方式为组装为半电池后将正极和负极通过充放电设备进行连接。

在本申请的一种优选实施方式中，该钾基双离子电池的制备方法，包括以下步骤：

阶段一：制备钾-金属箔半电池，将钾离子半电池连接到充放电测试仪上进行恒定的电流放电，以设定的放电量为标准，停止测试后拆解电池得到预处理后的金属箔。

步骤1：制备金属箔材：将负极金属箔清洗干净，干燥后进行裁切并冲压平整，得所需尺寸的金属箔；

步骤2：制备隔膜：将所需尺寸的多孔聚合物薄膜或无机多孔薄膜或有机/无机复合隔膜作为隔膜，将其冲切成所需尺寸；

步骤3：制备钾箔：将钾金属碾压平整后裁切成所需尺寸，其尺寸略大于金属箔尺寸；

步骤4：配制半电池电解液：将钾盐电解质与相应添加剂溶于非水溶剂中，

充分混合得到电解液；

步骤5：将步骤3得到的钾箔、步骤4得到的电解液、步骤2得到的隔膜以及步骤1得到的金属箔材进行组装，得到钾离子半电池；

步骤6：将步骤5中得到的钾离子半电池连接到充放电测试仪上，以恒定的适量电流进行一次放电，以设定的放电量为标准，达到设定的放电量后停止测试取下电池；

步骤7：将步骤6中适度放电的半电池进行拆解，取出钾箔留以重复利用，完整取出金属箔材即为改性后的双离子电池负极材料-预嵌钾负极。

阶段二：拆解后的金属箔作为双离子电池的负极重新组装为改性后的钾基双离子电池。

步骤8：制备双离子电池正极：首先按照一定的比例称取适当的正极活性材料、粘结剂与导电剂，研磨均匀后，加入适量溶剂，充分混合成均匀浆料制成正极活性材料层；将金属、金属合金或金属复合物导电材料作为正极集流体，将上述正极活性材料层均匀涂覆于正极集流体表面，放置于一定温度的真空干燥箱内进行干燥，待所述正极活性材料层完全干燥后冲裁成所需尺寸的正极。

步骤9：配制双离子电池电解液：将钾盐电解质溶于非水溶剂中，充分混合得到电解液；

步骤10：将步骤7得到的改性金属箔、步骤9得到的电解液、步骤2得到的隔膜以及步骤8得到正极进行组装，得到钾基双离子电池。

第六方面，在至少一个实施例中提供一种用电设备，包括上述的钾基双离子电池或上述钾基双离子电池的制备方法得到的钾基双离子电池。

该用电设备包括上述钾基双离子电池，因而至少具有与上述钾基双离子电

池相同的优势，具有成本低廉、能量密度高和循环稳定性好的优点，该用电设备在相同的充放电电流以及相同环境下使用时，使用寿命更长。

上述用电设备包括但不限于电子装置、电动工具或电动车辆等。电子装置是使用上述钾基双离子电池作为操作电源执行各种功能（例如，演奏音乐）的电子装置。电动工具是使用上述钾基双离子电池作为驱动电源移动部件（例如，钻头）的电动工具。电动车辆是依靠上述钾基双离子电池作为驱动电源运行的电动车辆（包括电动自行车、电动汽车），并且可以是除了上述储能器件之外还装备有其他驱动源的汽车（包括混合动力车）。

下面结合具体实施例、对比例和附图，对本申请作进一步说明。

实施例 1

一种预嵌钾负极的制备方法，包括以下步骤：

(1)：制备金属箔材：将锡箔清洗干净，干燥后裁切成直径 12mm 的圆片并冲压平整备用。

(2)：制备隔膜：将玻璃纤维薄膜在真空 80℃ 条件下干燥 24h，之后裁切成直径 16mm 的圆片作为隔膜。

(3)：制备钾箔：将钾金属碾压平整后裁切成直径 14mm 的圆片备用。

(4)：配制半电池电解液：称取 1.8408g 六氟磷酸钾加入到 10mL 碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合溶剂中（体积比为 4:3:2），搅拌至六氟磷酸钾完全溶解（电解液浓度为 1M），加入 2% 的氟代碳酸乙烯酯（FEC）作为添加剂，充分搅拌均匀后作为半电池电解液备用。

(5)：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的钾箔、隔膜以及锡箔依次紧密堆叠，滴加所制得的电解液使隔膜完全浸润，然后将上述封装入扣式壳体，完成钾离子半电池的组装。

(6): 将步骤(5)中得到的钾离子半电池连接到充放电测试仪上,以0.2C电流进行一次放电,设定总放电量为0.02mAh,之后停止测试取下电池。

(7): 将步骤(6)中适度放电的半电池进行拆解,取出钾箔留以重复利用,完整取出金属箔材即为改性后的双离子电池负极材料-预嵌钾负极。

实施例 2-10

一种预嵌钾负极的制备方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(6)中的预嵌钾放电电量;其他步骤及其参数均与实施例1相同。

包括实施例1-10中制备得到的预嵌钾负极的钾基双离子电池,制备方法包括以下步骤:

(a) 制备双离子电池正极:称量0.1g导电碳黑、0.1g聚偏氟乙烯、0.8g膨胀石墨在研钵中混合均匀,逐滴滴加2ml氮甲基吡咯烷酮溶液,再次充分研磨得到均匀浆料;然后在铝箔表面上均匀刮涂浆料,在真空80℃条件下干燥12h。将干燥后的电极片裁切成直径10mm的圆片,作为双离子电池正极。

(b) 配制双离子电池电解液:称取1.8408g六氟磷酸钾加入到10mL碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合溶剂中(体积比为4:3:2),搅拌至六氟磷酸钾完全溶解(电解液浓度为1M),充分搅拌均匀后作为双离子电池电解液备用。

(c) 在惰性气体保护的手套箱中,将上述步骤(7)得到的预嵌钾负极、步骤(2)得到的隔膜以及步骤(a)得到正极依次紧密堆叠,滴加步骤(b)得到的电解液使隔膜完全浸润,然后将上述封装入扣式壳体,完成钾基双离子电池的组装。

对实施例1和实施例2-10提供的钾基双离子电池进行电化学性能测试,包括循环次数、容量保持率和库伦效率,测试结果如表1所示。测试方法如下:

循环充放电：循环充放电在 CT2001C-001 蓝电电池循环测试系统上进行，以 5C 倍率充放来测试电极的标准容量，材料的比容量=电流*时间/样品质量，材料的能量密度=材料的比容量*电池的平台电压，充放电的条件视实验的需要而定，循环步骤包括：静置 60 s -恒流放电-静置 60s-恒流充电。

倍率充放电：同样在蓝电电池循环测试系统上进行，以不同的倍率（电流密度）进行充放来测试材料的倍率性能，充放电的条件视实验的需要而定，循环步骤与循环充放电相同。

表 1 实施例 1-10 的预嵌钾负极的主要制备条件及钾基双离子电池性能参数表

实施例	预嵌钾 电解液 添加剂	负极活 性材料	预嵌钾放电 电流 (C)	预嵌钾放电 量 (mAh)	循环次数	容量保持 率	能量密度 (mAh/g)
实施例 1	2%FEC	锡箔	0.2	0.18	1000	93%	89
实施例 2	2%FEC	锡箔	0.2	0.02	300	79%	75
实施例 3	2%FEC	锡箔	0.2	0.05	300	80%	76
实施例 4	2%FEC	锡箔	0.2	0.08	300	87%	80
实施例 5	2%FEC	锡箔	0.2	0.1	500	87%	83
实施例 6	2%FEC	锡箔	0.2	0.12	500	88%	84
实施例 7	2%FEC	锡箔	0.2	0.15	1000	92%	87
实施例 8	2%FEC	锡箔	0.2	0.2	1000	92%	87
实施例 9	2%FEC	锡箔	0.2	0.3	300	75%	70
实施例 10	2%FEC	锡箔	0.2	0.4	300	70%	71

此外，图 1 显示了本申请实施例 7 提供的钾基双离子电池的循环性能图，即在预嵌钾过程中添加 2%FEC 电解液添加剂，预嵌钾放电电流为 0.2C，放电电量为 0.2mAh 的双离子电池的循环性能图。从图 1 恒流充放电比容量及库伦效率图中可以看出，本申请的钾基双离子电池的库伦效率高，比容量高。

实施例 11-20

实施例 11-20 与实施例 1 中预嵌钾改性的钾基双离子电池制备工艺和测试过程步骤相同，区别在于预嵌钾半电池的放电电流不同。实施例 11-20 的测试结果如表 2 所示。

表 2 实施例 11-20 的预嵌钾负极的主要制备条件及钾基双离子电池性能参数表

实施例	预嵌钾电解液添加剂	负极活性材料	预嵌钾放电电流(C)	预嵌钾放电容量 (mAh)	循环次数	容量保持率	能量密度 (mAh/g)
实施例 11	2%FEC	锡箔	0.1	0.2	1000	90%	86
实施例 12	2%FEC	锡箔	0.5	0.2	1000	92%	88
实施例 13	2%FEC	锡箔	1	0.2	1000	87%	83
实施例 14	2%FEC	锡箔	1.5	0.2	500	87%	83
实施例 15	2%FEC	锡箔	2	0.2	500	80%	80
实施例 16	2%FEC	锡箔	2.5	0.2	300	77%	76
实施例 17	2%FEC	锡箔	3	0.2	300	76%	74
实施例 18	2%FEC	锡箔	3.5	0.2	300	76%	73
实施例 19	2%FEC	锡箔	4	0.2	300	72%	68
实施例 20	2%FEC	锡箔	5	0.2	300	70%	67

此外，图 2 显示了本申请实施例 12 提供的钾基双离子电池的倍率性能图，即在预嵌钾过程中添加 2%FEC 电解液添加剂，预嵌钾放电电流为 0.5C，放电容量为 0.2mAh 的双离子电池的倍率性能图。图 3 显示了本申请实施例 12 提供的钾基双离子电池的充放电曲线图，即在预嵌钾过程中添加 2%FEC 电解液添加剂，预嵌钾放电电流为 0.5C，放电容量为 0.2mAh 的双离子电池的充放电曲线图。从图 2 不同倍率电流密度下充放电比容量图和图 3 不同倍率电流密度下充放电曲线图中可以看出，本申请的钾基双离子电池具有优异的电化学性能。

实施例 21-30

实施例 21-30 与实施例 1 中预嵌钾改性的钾基双离子电池制备工艺和测试过程步骤相同，区别在于预嵌钾半电池的添加剂不同。实施例 21-30 的测试结果如表 3 所示。

表 3 实施例 21-30 的预嵌钾负极的主要制备条件及钾基双离子电池性能参数表

实施例	预嵌钾电 解液添加 剂	负极活性材料	预嵌钾放 电电流 (C)	预嵌钾放 电 (mAh)	循环次数	容量保持 率	能量密 度 (mAh/g)
实施例 11	2%FEC	锡箔	0.5	0.2	1000	92%	88
实施例 12	5%FEC	锡箔	0.5	0.2	1000	89%	85
实施例 13	8%FEC	锡箔	0.5	0.2	500	85%	80
实施例 14	10%FEC	锡箔	0.5	0.2	100	73%	69
实施例 15	2%VC	锡箔	0.5	0.2	500	85%	82
实施例 16	5%VC	锡箔	0.5	0.2	300	80%	76
实施例 17	8%VC	锡箔	0.5	0.2	100	76%	73
实施例 18	10%VC	锡箔	0.5	0.2	50	71%	65
实施例 19	2%TFPC	锡箔	0.5	0.2	800	91%	88
实施例 30	5%TFPC	锡箔	0.5	0.2	500	80%	76

实施例 31-34

实施例 31-34 与实施例 1 中预嵌钾改性的钾基双离子电池制备工艺和测试过程步骤相同，区别在于预嵌钾半电池的负极活性材料不同。实施例 31-36 的测试结果如表 4 所示。

表 4 实施例 31-36 的预嵌钾负极的主要制备条件及钾基双离子电池性能参数表

实施例	预嵌钾电 解液添加 剂	负极活性材料	预嵌钾放 电电流 (C)	预嵌钾放 电 (mAh)	循环次数	容量保持 率	能量密 度 (mAh/g)
实施例 31	2%FEC	锡箔	0.2	0.2	1000	93%	89
实施例 32	2%FEC	钾箔	0.2	0.2	100	52%	32
实施例 33	2%FEC	钠箔	0.2	0.2	100	43%	25
实施例 34	2%FEC	铜箔	0.2	0.2	100	69%	64

对比例 1

一种预嵌钾负极的制备方法，与实施例 1 不同的是，本对比例的电解液中不含氟代碳酸乙烯酯添加剂。

将对比例 1 制备得到的预嵌钾负极制备成钾基双离子电池，制备方法同实施例 1。用与实施例 1 相同的方法对对比例 1 的钾基双离子电池进行性能测试，经测试，对比例 1 的电池循环 300 次容量保持率为 80%、能量密度为 81mAh/g，以上性能均低于实施例 1。可以看出，氟代碳酸乙烯酯添加剂的加入有利于形成稳定的 SEI 膜，提高了双离子电池的循环稳定性。

对比例 2

一种钾基双离子电池的制备方法，与实施例 1 的区别在于负极，对比例 2 所采用的负极为现有的负极，即为锡箔；其余均为实施例 1 相同。

将对比例 2 制备得到的钾基双离子电池，进行性能测试，经测试，对比例 2 的电池循环 300 次容量保持率为 74%、能量密度为 69mAh/g，以上性能均低于实施例 1。可以看出，预嵌钾后的锡箔相比于未处理的锡箔稳定性更高，其内部结构更具优势，能够有效地缓冲脱嵌钾引起的体积变化。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

权 利 要 求 书

1、一种预嵌钾负极，其特征在于，所述负极包括：

金属箔和形成于金属箔表面上的 SEI 膜层；

或，金属箔和形成于金属箔表面上的钾-金属合金层；

或，金属箔，与所述金属箔相对设置的钾-金属合金层，以及设置于所述金属箔和钾-金属合金层之间的 SEI 膜层；

或，金属箔，与所述金属箔相对设置的 SEI 膜层，以及设置于所述金属箔和 SEI 膜层之间的钾-金属合金层。

2、根据权利要求 1 所述预嵌钾负极，其特征在于，所述金属箔为能够与钾离子合金化/去合金化作用的金属、合金或金属复合材料；

所述金属箔同时作为负极活性材料和负极集流体；

所述金属为钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中的至少一种；

或，所述合金为至少包含钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中任意一种的合金；

或，所述金属复合材料为至少包含钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中任意一种的复合材料；

金属箔为锡、锡合金或含锡的复合材料。

3、一种预嵌钾负极的制备方法，其特征在于，提供一半电池，对所述半电池进行充电和/或放电；

其中，所述半电池的负极为金属箔；

所述半电池的电解液为含有添加剂的钾盐溶液；

所述半电池的对电极为能够提供钾源的材料，对电极与负极间产生电势差，实现钾离子的传输。

4、根据权利要求3所述预嵌钾负极的制备方法，其特征在于，所述金属箔为能够与钾离子合金化/去合金化作用的金属、合金或金属复合材料；

所述金属箔同时作为负极活性材料和负极集流体；

所述金属为钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中的至少一种；

或，所述合金为至少包含钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中任意一种的合金；

或，所述金属复合材料为至少包含钠、锡、锂、锌、铅、锑、铜、铁、镍、钛、锰、锶或铋中任意一种的复合材料；

金属箔为锡、锡合金或含锡的复合材料。

5、根据权利要求3所述预嵌钾负极的制备方法，其特征在于，所述电解液包括钾盐、添加剂和非水溶剂；

所述钾盐包括六氟磷酸钾、氯化钾、氟化钾、硫酸钾、碳酸钾、磷酸钾、硝酸钾、二氟草酸硼酸钾、焦磷酸钾、十二烷基苯磺酸钾、十二烷基硫酸钾、柠檬酸三钾、偏硼酸钾、硼酸钾、钼酸钾、钨酸钾、溴化钾、亚硝酸钾、碘酸钾、碘化钾、硅酸钾、木质素磺酸钾、草酸钾、铝酸钾、甲基磺酸钾、醋酸钾、重铬酸钾、六氟砷酸钾、四氟硼酸钾、高氯酸钾、三氟甲烷磺酰亚胺钾或三氟甲烷磺酸钾中的至少一种；

电解液中钾盐的浓度范围为 0.1~10mol/L；

所述添加剂包括成膜添加剂、稳定剂、改善高低温性能添加剂、导电添加剂或阻燃添加剂中的至少一种；

添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、三氟代碳酸丙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砷、苯甲醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、12-冠醚-4、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙氧基乙烷、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砷、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、氧化铝、氧化镁、碳酸钾、碳酸钙或碳酸锂中的至少一种，优选为氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯和三氟代碳酸丙烯酯中的至少一种；

电解液中添加剂的质量分数为 0.1~20%；

所述非水溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺、氟代碳酸乙烯酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚、二甲基砷、二甲醚、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯或亚硫酸二乙酯或冠醚中的至少一种，优选为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合溶剂；

能够提供钾源的材料包括含钾的化合物或钾金属箔。

6、根据权利要求 5 所述预嵌钾负极的制备方法，其特征在于，所述电解液中钾盐的浓度范围为 0.5~1.5mol/L。

7、根据权利要求 5 所述预嵌钾负极的制备方法，其特征在于，所述电解液中添加剂的质量分数为 2~10%。

8. 根据权利要求3~7任一项所述预嵌钾负极的制备方法,其特征在于,对所述半电池进行充电和/或放电包括:将半电池连接到充放电测试仪上进行恒流放电,以设定的放电电量为标准,达到设定的放电电量后,停止测试,拆解得到预嵌钾负极;

放电电流为0.1~5C;

设定的放电电量为0.02~0.5mAh;

所述半电池还包括隔膜,所述隔膜包括多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜、玻璃纤维纸或多孔陶瓷隔膜中的一种或多种。

9、权利要求1~2任一项所述的预嵌钾负极或权利要求3~8任一项所述的预嵌钾负极的制备方法得到的预嵌钾负极在钾基双离子电池中的应用。

10、一种钾基双离子电池,其特征在于,包括负极、正极、介于正负极之间的隔膜以及电解液;

所述负极为权利要求1~2任一项所述的预嵌钾负极或权利要求3~8任一项所述的预嵌钾负极的制备方法得到的预嵌钾负极;

所述正极包括正极集流体和正极材料,正极材料包括正极材料活性物质,正极材料活性物质为能够可逆地插嵌、脱嵌电解液中阴离子的石墨类碳材料;

所述正极材料活性物质为膨胀石墨。

11、权利要求10所述的钾基双离子电池的制备方法,其特征在于,将负极、电解液、隔膜以及正极进行组装,得到钾基双离子电池;

所述方法包括以下步骤:

(a) 制备钾离子半电池,将钾离子半电池进行恒流充电和/或放电,以设定的放电电量为标准,停止测试后拆解得到预嵌钾负极;

(b) 将步骤 (a) 得到的预嵌钾负极与电解液、隔膜以及正极进行组装，得到钾基双离子电池。

12、一种用电设备，其特征在于，包括权利要求 10 所述的钾基双离子电池或权利要求 11 所述的钾基双离子电池的制备方法得到的钾基双离子电池。

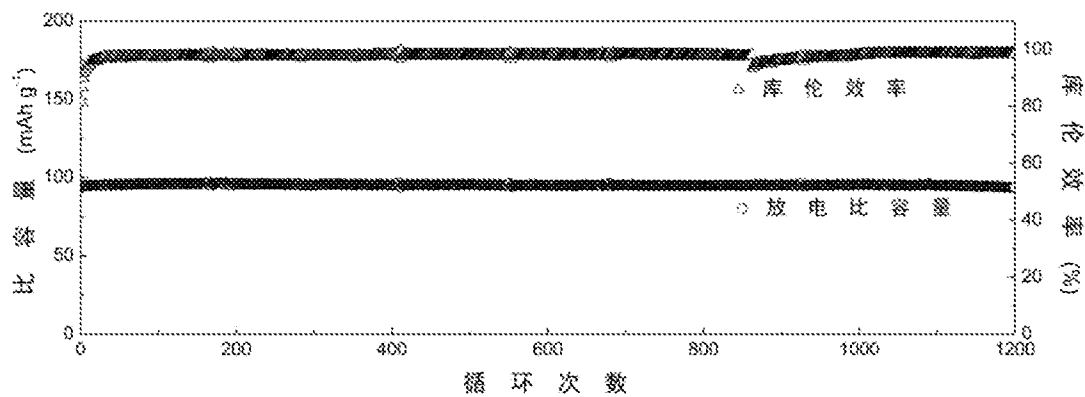


图 1

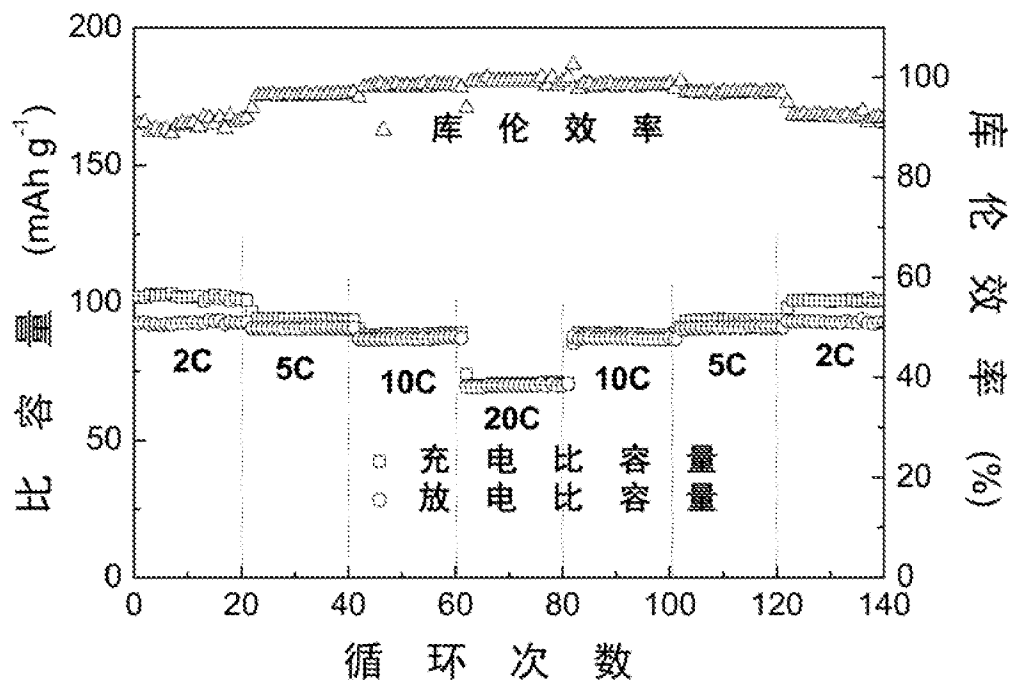


图 2

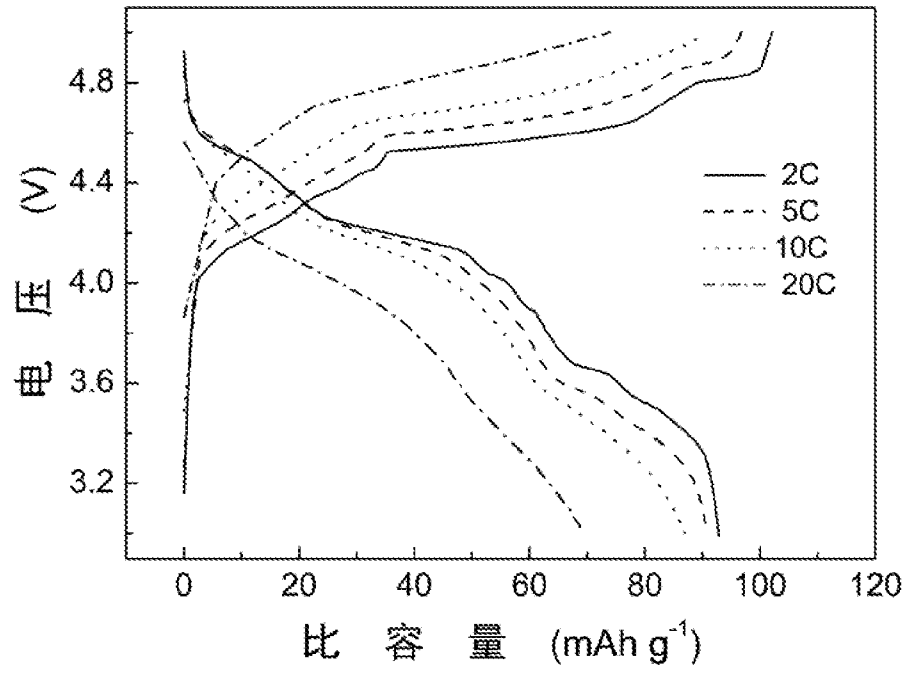


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/125433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/058(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)

CNPAT; WPI; EPODOC; CNKI: 负极, 阳极, 预嵌, 预先, 掺杂, 钾, 双离子, 电池, 箔, 锡, Sn, negative, anode, pre-dop+, predop+, pre-embed+, potassium, dual-ion, battery, cell, foil, tin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109686924 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) 26 April 2019 (2019-04-26) description, paragraphs 0006-0058	1-12
Y	WO 2018152755 A1 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) 30 August 2018 (2018-08-30) description, page 1, last paragraph to page 10, paragraph 4, embodiment 1	1-12
Y	US 2015280227 A1 (IMRA AMERICA INC.) 01 October 2015 (2015-10-01) claims 1-25, description, paragraphs 0015-0071, figures 1-3	1-12
A	WO 2018170928 A1 (REAL POWER INDUSTRIAL LTD COMPANY) 27 September 2018 (2018-09-27) entire document	1-12
A	US 2015030932 A1 (DENSO CORPORATION) 29 January 2015 (2015-01-29) entire document	1-12
A	WO 2018152754 A1 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) 30 August 2018 (2018-08-30) entire document	1-12



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

02 March 2020

Date of mailing of the international search report

12 March 2020

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/CN2019/125433

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109686924	A	26 April 2019	None			
WO	2018152755	A1	30 August 2018	None			
US	2015280227	A1	01 October 2015	None			
WO	2018170928	A1	27 September 2018	None			
US	2015030932	A1	29 January 2015	JP	2015043310	A	05 March 2015
				JP	5888353	B2	22 March 2016
WO	2018152754	A1	30 August 2018	CN	108470908	A	31 August 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/125433

A. 主题的分类

H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/058(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))

CNPAT;WPI;EPDOC;CNKI:负极, 阳极, 预嵌, 预先, 掺杂, 钾, 双离子, 电池, 箔, 锡, Sn, negative, anode, pre-dop+, predop+, pre-embed+, potassium, dual-ion, battery, cell, foil, tin

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 109686924 A (深圳先进技术研究院) 2019年 4月 26日 (2019 - 04 - 26) 说明书第0006-0058段	1-12
Y	WO 2018152755 A1 (深圳先进技术研究院) 2018年 8月 30日 (2018 - 08 - 30) 说明书第1页最后一段至第10页第4段, 实施例1	1-12
Y	US 2015280227 A1 (IMRA AMERICA INC.) 2015年 10月 1日 (2015 - 10 - 01) 权利要求1-25, 说明书第0015-0071段, 附图1-3	1-12
A	WO 2018170928 A1 (深圳中科瑞能实业有限公司) 2018年 9月 27日 (2018 - 09 - 27) 全文	1-12
A	US 2015030932 A1 (DENSO CORP.) 2015年 1月 29日 (2015 - 01 - 29) 全文	1-12
A	WO 2018152754 A1 (深圳先进技术研究院) 2018年 8月 30日 (2018 - 08 - 30) 全文	1-12

☐ 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

2020年 3月 2日

国际检索报告邮寄日期

2020年 3月 12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

付花荣

电话号码 86-(10)-53961279

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/125433

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	109686924	A	2019年 4月 26日	无	
WO	2018152755	A1	2018年 8月 30日	无	
US	2015280227	A1	2015年 10月 1日	无	
WO	2018170928	A1	2018年 9月 27日	无	
US	2015030932	A1	2015年 1月 29日	JP 2015043310 A	2015年 3月 5日
				JP 5888353 B2	2016年 3月 22日
WO	2018152754	A1	2018年 8月 30日	CN 108470908 A	2018年 8月 31日