

(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)



(10) 国际公布号
WO 2020/147288 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/097091

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 22 日 (22.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910038413.1 2019 年 1 月 16 日 (16.01.2019) 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)。 徐晓丹(XU, Xiaodan); 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)。 刘城
位(LIU, Chengwei); 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)。 温锦秀(WEN, Jinxiu); 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

(54) **Title:** COMPOSITE NANOMATERIAL CONTAINING SELENIUM-DOPED MXENE AND PREPARATION METHOD
AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 硒掺杂MXene复合纳米材料及其制备方法和应用

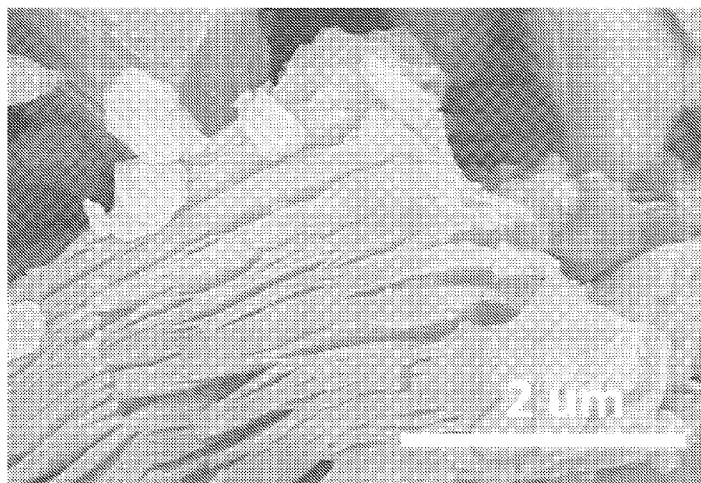


图 2

(57) **Abstract:** Disclosed are a composite nanomaterial containing a selenium-doped MXene, and a preparation method thereof. The preparation method comprises the following steps: (1) adding an MXene and an organic selenium source to a dispersant according to a mass ratio of 1 : 1-10, and stirring the same to obtain a dispersant having a concentration of 1-100 mg/ml; (2) transferring the dispersant to a reactor, raising the temperature to 100-200 ° C, reacting for 10-30 hours, and passively cooling the same to room temperature; (3) using a cleaning agent to clean the product obtained in step (2), performing centrifugation, collecting sediments, and performing vacuum drying for 6-20 hours; (4) placing a sample obtained in step (3) in a tubular furnace and calcining, introducing a protection gas, heating to 300-1000 ° C for 2-8 hours, and cooling to room temperature to obtain a selenium-doped MXene composite nanomaterial. The material of the present invention has a high specific surface area, favorable conductivity, cycle stability and rate performance, and a high theoretical specific capacity.

[见续页]



WO 2020/147288 A1

(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)。曾庆光(ZENG, Qingguang); 中国广东省江门市蓬江区东成村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: 本发明公开了一种硒掺杂MXene复合纳米材料及其制备方法, 包括以下步骤: (1)将MXene和有机硒源按照质量比为1:1~10加入分散剂中, 搅拌配制成浓度为1-100mg/ml的分散液; (2)将所述分散液转移至反应釜, 升温至100-220℃, 反应10-30h, 然后自然冷却至室温; (3)将步骤(2)所得产物用清洗剂清洗后离心, 收集沉淀物, 真空干燥6-20h; (4)将步骤(3)所得样品放置于管式炉中煅烧, 通入保护气体, 加热至300-1000℃, 时间为2-8h, 然后冷却到室温, 得到所述硒掺杂MXene复合纳米材料。本发明的材料具有较高的比表面积, 良好的导电性、循环稳定性、倍率性能以及较高的理论比容量。

硒掺杂 MXene 复合纳米材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于纳米材料技术领域，涉及一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料及其制备方法和应用，特别是在钾离子电池中作为电极材料的应用。

背景技术

二维（2D）材料，以石墨烯作为典型代表，由于其比表面积高的特点赋予了其多种优异的性能，因为它们缩短了离子和电子运动的路径，并且大的暴露表面区域提供了丰富的插入通道。特别是石墨烯，一种典型的二维 sp^2 杂化碳片，在过去十年中见证了其在能量转换和储存方面的广泛应用，这得益于其高导电性和缓冲特性，以减轻循环时的结构变化。在能源储存、催化、化学传感器等诸多领域有着广泛的应用。

近年来，一种新型的二维材料，MXene 的发现为二维材料家族增添了很多新的成员。MXenes 是一个新的二维金属碳化物和碳氮化物系列，因其独特的物理和化学性质而脱颖而出。通常，这种新型材料可以通过选择性化学蚀刻获得，使用氢氟酸从层状 $M_{n+1}AX_n$ 相中分层出 A 层，其中 M 是早期过渡金属，A 是 IIIA 族或 IVA 族并且 X 是 C 和/或 N。蚀刻，形成具有纳米级厚度的 $M_{n+1}X_n$ 层，并且用含有羟基、氧和氟的官能团封端。纳米片具有纳米级厚度，丰富的化学成分和丰富的官能团赋予 MXenes 优异的亲水表面，丰富的化学性质和可调的物理和化学性质，而不会牺牲其金属导电性，这在传统的二维材料如石墨烯，氮化物，层状过渡金属二硫化物和双重材料中很少有报道。

目前，锂离子电池已经广泛应用到人们的日常生活中，同时金属锂的大量消耗也开始引起了人们的担忧。因此，寻找一种锂离子电池的替代品成为目前的研究重点。

此外，广泛使用的硫掺杂 MXene 的技术采用 H_2S 作为硫源，毒性大，有很强的污染性，后续处理困难。因而，通过简单的方法制备低成本、更安全环保的硒掺杂 MXene 复合纳米材料及其钾离子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硒掺杂 MXene 复合纳米材料。本发明的另一目的在于提供上述硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法。进一步的，本发明提供一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料的应用，将所述硒掺杂 MXene 复合纳米材料用作钾离子电池负极。

本发明采用以下技术方案：

一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 MXene 和有机硒源按照质量比为 1: 1~10, 可选 1: 2~8, 可选 1: 4~6 加入分散剂中, 搅拌配制成浓度为 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;

(2) 将所述分散液转移至反应釜中, 升温至 100-220 °C, 反应 10-30 h, 优选反应在反应釜中进行 (反应釜密封), 然后自然冷却至室温;

(3) 将步骤 (2) 所得产物用清洗剂进行洗涤后离心, 收集沉淀物, 真空干燥 6-20 h, 例如 12 h;

(4) 将步骤 (3) 所得样品放置于管式炉中煅烧, 通入保护气体, 以 3~7 °C/min (例如 4、5、6 °C/min) 的升温速度加热至 300-1000 °C (例如 400 °C、500 °C、600 °C、700 °C、800 °C、900 °C、1000 °C), 时间为 2-8 h (例如 2、3、4、5、6、7、8 h), 然后自然冷却到室温, 得到所述硒掺杂 MXene 复合纳米材料。

进一步地, 所述有机硒源为苯硒酚、二甲基硒、二苄基二硒醚中的至少一种, 优选苯硒酚, 优选质量比为 3~8: 1: 1~3 的苯硒酚、二甲基硒和二苄基二硒醚。

进一步地, 所述 MXene 为 Ti_2NT_x 、 Mo_2NT_x 、 V_2NT_x 、 Ti_2CT_x 、 Mo_2CT_x 、 V_2CT_x 中的一种或多种, 可选 V_2CT_x , 可选 Mo_2NT_x , 可选 V_2NT_x , 可选质量比为 4~6: 1 的 Ti_2CT_x 和 Mo_2CT_x 和, 可选 Ti_2CT_x 、 Mo_2CT_x 和 V_2CT_x (例如质量比为 5~8: 2: 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、乙醇中的至少一种。优选去离子水和无水乙醇彻底清洗沉淀物, 可以用去离子水和无水乙醇交替清洗沉淀物 2-15 次, 优选 3-8 次。

进一步地, 所述硒掺杂 MXene 复合纳米材料中硒掺杂量为 3-8 wt% (例如 3、4、5、6、7、8 wt%)。

进一步地, 步骤 (1) 中搅拌时间为 1-5 h, 可选 2、3、4、5 h。

进一步地, 步骤 (2) 中所述分散液在反应釜中升温至 110-200 °C, 优选 130-180 °C, 可选 140 °C、150 °C、160 °C、170 °C, 反应 10-30 h, 可选 11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28 h。

进一步地, 所述保护气体为 N_2 或 Ar, 气体流速为 180-300 ml/min, 例如 180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300 ml/min。

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

进一步地, 真空干燥的温度为 50-70 °C, 优选 60 °C, 真空度不超过 133 Pa, 例如不超过 125、115、105、95、85 Pa。

一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法制备得到的硒掺杂 MXene 复合纳米材料。

一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料的应用，将所述硒掺杂 MXene 复合纳米材料用作钾离子电池负极。

MXene 材料不含贵金属，原料成本低廉，电子导电性优异，结构稳定，比表面积高，循环稳定性好等优点，然而，MXene 材料由于层间距小，表面吸附 -F/-OH 等基团，影响其性能。通过硒掺杂后，MXene 中部分 C 或 N 原子被 Se 原子取代，表面具有大量的结构缺陷，从而造成更多地电化学活性位点，使电解质离子在层间能够快速迁移，在比容量、速率性能、循环稳定性、高效储能和转换应用方面性能等方面也有很大提高。

本发明通过控制 MXene 材料和硒源之间的不同成分及配比，以及反应的温度、时间，从而得到晶形较好、稳定性好、形貌均一的硒掺杂 MXene 二维层状复合纳米材料。

本发明的有益效果：

(1) 本发明制备的硒掺杂 MXene 复合纳米材料具有较高的比表面积，良好的导电性、循环稳定性能、倍率性能以及较高的理论比容量，且制备方法简单，成本低，适用于钾离子电池的大规模开发和应用；

(2) 本发明的制备装置成熟，工艺简单，原料易得，生产效率高，方便大规模工业生产应用。

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 中硒掺杂 MXene 复合纳米材料的扫描电镜图；

图 3 是对比例 1 中未掺杂 MXene 钾离子电池负极循环性能图；

图 4 是实施例 1 中硒掺杂 MXene 钾离子电池负极循环性能图；

图 5 为实施例 2 中硒掺杂 MXene 钾离子电池负极循环性能图；

图 6 为实施例 3 中硒掺杂 MXene 钾离子电池负极循环性能图。

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

一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 取 40 mg MXene 材料 (Ti_2CT_x) 和 40 mg 苯硒酚加入到乙醇中，配制成 1 mg/ml 的分散液，在室温下，磁力搅拌 1 h；

(2) 将步骤 (1) 中得到的分散液移至 100 ml 反应釜中，并放于烘箱中，在 100 °C 下反

应 10 h, 自然冷却至室温;

(3) 收集步骤(2)所得产物, 并用去离子水和无水乙醇彻底清洗, 离心, 然后在 60 °C 下真空干燥 6 h;

(4) 将步骤(3)所得样品放置于管式炉中进一步煅烧, 通入 Ar 气, 气体流速为 180 ml/min, 升温速率为 5 °C/min, 在 300 °C 下进一步煅烧 2 h, 之后自然冷却到室温, 最终制得硒掺杂 MXene 复合纳米材料。

(5) 将步骤(4)所得的硒掺杂 MXene 复合纳米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, 加入适量的 N-甲基吡咯烷酮溶液搅拌分散, 搅拌均匀后形成浆料涂覆在集流体上, 经真空干燥、切片后, 作为电极材料。

本实施例掺杂后的 MXene 比表面积为 185.7 m²/g, 层间距为 0.73 nm, 硒原子含量为 3%, 远大于未掺杂 MXene 的比表面积 (42.3 m²/g)、层间距 (0.61 nm); 图 4 所示硒掺杂的 MXene 作为电极材料, 在 100 mA/g 的电流密度下, 循环 100 圈后的可逆容量为 220.5 mAh/g。是图 3 所示未掺杂 MXene 作为电极 (90.7 mAh/g) 的 2.43 倍。

实施例 2

一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 取 200 mg MXene 材料 (Ti₂CT_x) 和 1000 mg 苯硒酚加入到乙醇溶液中, 配制成 50 mg/ml 的分散液, 在室温下, 磁力搅拌 3 h;

(2) 将步骤(1)中得到的分散液移至 50 ml 反应釜中, 并放于烘箱中, 在 160 °C 下反应 20 h, 自然冷却至室温;

(3) 收集步骤(2)所得产物, 并用去离子水和无水乙醇彻底清洗, 离心, 然后在 60 °C 下真空干燥 12 h;

(4) 将步骤(3)所得样品放置于管式炉中进一步煅烧, 通入 Ar 气, 气体流速为 220 ml/min, 升温速率为 5 °C/min, 在 600 °C 下进一步煅烧 5 h, 之后自然冷却到室温, 得到硒掺杂 MXene 复合纳米材料。

(5) 将步骤(4)所得的硒掺杂 MXene 复合纳米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, 加入适量的 N-甲基吡咯烷酮溶液搅拌分散, 搅拌均匀后形成浆料涂覆在集流体上, 经真空干燥、切片后, 作为电极材料。

本实施例硒掺杂后的 MXene 比表面积为 326.2 m²/g, 层间距为 0.77 nm, 硒原子含量为 6%, 远大于未掺杂 MXene 的比表面积 (42.3 m²/g)、层间距 (0.61 nm)。如图 5 所示, 硒掺杂的 MXene 作为电极材料, 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 作为电极 (90.7 mAh/g) 的 3.54 倍。

实施例 3

一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 取 500 mg MXene 材料 (Ti_2CT_x) 和 5000 mg 苯硒酚加入到乙醇中，配制成 100 mg/ml 的分散液，在室温下，磁力搅拌 5 h；

(2) 将步骤 (1) 中得到的分散液移至 100 ml 反应釜中，并放于烘箱中，在 220 °C 下反应 30 h，自然冷却至室温；

(3) 收集步骤 (2) 所得产物，并用去离子水和无水乙醇彻底清洗，离心，然后在 60 °C 下真空干燥 20 h；

(4) 将步骤 (3) 所得样品放置于管式炉中进一步煅烧，通入 Ar 气，气体流速为 300 ml/min，升温速率为 5 °C/min，在 1000 °C 下进一步煅烧 8 h，之后自然冷却到室温，最终制得硒掺杂 MXene 复合纳米材料。

(5) 将步骤 (4) 所得的硒掺杂 MXene 复合纳米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，加入适量的 N-甲基吡咯烷酮溶液搅拌分散，搅拌均匀后形成浆料涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，作为电极材料。

本实施例硒掺杂后的 MXene 比表面积为 283.9 m^2/g ，层间距为 0.76 nm，硒原子含量为 8%，远大于未掺杂 MXene 的比表面积 (42.3 m^2/g)、层间距 (0.61 nm)。如图 6 所示，硒掺杂的 MXene 作为电极材料，在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 298.1 mAh/g，是未掺杂 MXene 作为电极 (90.7 mAh/g) 的 3.29 倍。

实施例 4

一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 取 400 mg MXene 材料 (V_2CT_x) 和 1000 mg 有机硒源 (800 mg 苯硒酚、100 mg 二甲基硒和 100 mg 二苄基二硒醚混合均匀) 加入到乙醇中，配制成 40 mg/ml 的分散液，在室温下，磁力搅拌 3 h；

(2) 将步骤 (1) 中得到的分散液移至 50 ml 反应釜中，并放于烘箱中，在 140 °C 下反应 10 h，自然冷却至室温；

(3) 收集步骤 (2) 所得产物，并用去离子水和无水乙醇彻底清洗，离心，然后在 60 °C 下真空干燥 6 h；

(4) 将步骤 (3) 所得样品放置于管式炉中进一步煅烧，通入 Ar 气，气体流速为 200 ml/min，升温速率为 5 °C/min，在 300 °C 下进一步煅烧 2 h，之后自然冷却到室温，得到硒掺杂 MXene 复合纳米材料。

(5) 将步骤 (4) 所得的硒掺杂 MXene 复合纳米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, 加入适量的 N-甲基吡咯烷酮溶液搅拌分散, 搅拌均匀后形成浆料涂覆在集流体上, 经真空干燥、切片后, 作为电极材料。

本实施例硒掺杂的 MXene 作为钾离子电池负极材料, 在 100 mA/g 的电流密度下, 循环 100 圈后的可逆容量为 370 mAh/g, 是未掺杂 MXene 作为电极 (90.7 mAh/g) 的 4.08 倍, 且本实施例掺杂的 MXene 材料具有非常稳定的充放电循环特性。

实施例 5

一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 取 600 mg MXene 材料 (500 mg Ti_2CT_x 和 100 mg Mo_2CT_x) 和 1000 mg 苯硒酚加入到乙醇中, 配制成 60 mg/ml 的分散液, 在室温下, 磁力搅拌 3 h;

(2) 将步骤 (1) 中得到的分散液移至 50 ml 反应釜中, 并放于烘箱中, 在 170 °C 下反应 13 h, 自然冷却至室温;

(3) 收集步骤 (2) 所得产物, 并用去离子水和无水乙醇彻底清洗, 离心, 然后在 60 °C 下真空干燥 6 h;

(4) 将步骤 (3) 所得样品放置于管式炉中进一步煅烧, 通入 Ar 气, 气体流速为 240 ml/min, 升温速率为 5 °C/min, 在 300 °C 下进一步煅烧 2 h, 之后自然冷却到室温, 得到硒掺杂 MXene 复合纳米材料。

(5) 将步骤 (4) 所得的硒掺杂 MXene 复合纳米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, 加入适量的 N-甲基吡咯烷酮溶液搅拌分散, 搅拌均匀后形成浆料涂覆在集流体上, 经真空干燥、切片后, 作为电极材料。

本实施例硒掺杂的 MXene 作为钾离子电池负极材料, 在 100 mA/g 的电流密度下, 循环 100 圈后的可逆容量为 357 mAh/g, 是未掺杂 MXene 作为电极 (90.7 mAh/g) 的 3.9 倍, 且本实施例掺杂的 MXene 材料具有非常稳定的充放电循环特性。

对比例 1: 未掺杂 MXene 钾离子电池负极。

对比例 2: 使用无机硒源 (例如硒粉) 掺杂 MXene 的钾离子电池负极, 掺杂过程同实施例 2。

表 1: 性能测试

		比表面积 (m^2/g)	层间距 (nm)	硒原子含量 质量分数 (%)	循环 100 圈后的 稳定容量 (mAh/g)
对比例 1	未掺杂 MXene	42.3	0.61	0	90.7
实施例 1	硒掺杂 MXene	185.7	0.73	3	220.5

对比例 2	无机硒源掺杂 MXene	136.1	0.63	1	160
实施例 2	硒掺杂 MXene	326.2	0.77	6	321
实施例 3	硒掺杂 MXene	283.9	0.76	8	298.1
实施例 4	硒掺杂 MXene	378.4	0.75	5	370
实施例 5	硒掺杂 MXene	360.2	0.76	7	357

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内。

权利要求书

1. 一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将 MXene 和有机硒源按照质量比为 1:1~10 加入分散剂中，搅拌配制成浓度为 1-100 mg/ml 的分散液；

(2) 将所述分散液转移至反应釜中，升温至 100-220 °C，反应 10-30 h，然后自然冷却至室温；

(3) 将步骤 (2) 所得产物用清洗剂洗涤后离心，收集沉淀物，真空干燥 6-20 h；

(4) 将步骤 (3) 所得样品放置于管式炉中煅烧，通入保护气体，加热至 300-1000 °C，时间为 2-8 h，然后自然冷却到室温，得到所述硒掺杂 MXene 复合纳米材料。

2. 根据权利要求 1 所述的硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，其特征在于，所述有机硒源为苯硒酚、二甲基硒、二苄基二硒醚中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，其特征在于，所述 MXene 为 Ti_2NT_x 、 Mo_2NT_x 、 V_2NT_x 、 Ti_2CT_x 、 Mo_2CT_x 、 V_2CT_x 中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述的硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，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 所述的硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，其特征在于，所述硒掺杂 MXene 复合纳米材料中硒掺杂量为 3-8 wt%。

6. 根据权利要求 1 所述的硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中搅拌时间为 1-5 h；步骤 (2) 中所述分散液转移至反应釜后升温至 110-200 °C，反应 12-20 h。

7. 根据权利要求 1 所述的硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，其特征在于，步骤 (3) 中所述离心使用的转速为 4000-6000 转/分；真空干燥的温度为 50-70 °C，真空度不超过 133 Pa；步骤 (4) 中以 3~7 °C/min 的升温速度加热至 300-1000 °C。

8. 根据权利要求 1 所述的硒掺杂 MXene 复合纳米材料的制备方法，其特征在于，所述保护气体为 N_2 或 Ar，气体流速为 180-300 ml/min。

9. 一种硒掺杂 MXene 复合纳米材料，其特征在于，所述硒掺杂 MXene 复合纳米材料由权利要求 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 所述的硒掺杂 MXene 复合纳米材料的应用，其特征在于，将所述硒掺杂 MXene 复合纳米材料用于钾离子电池负极。

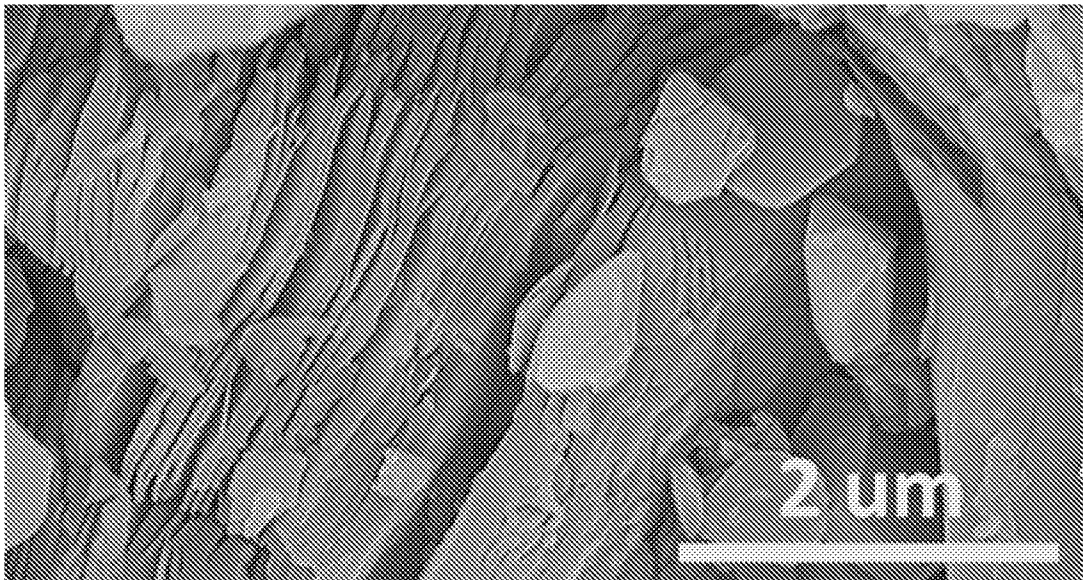


图 1

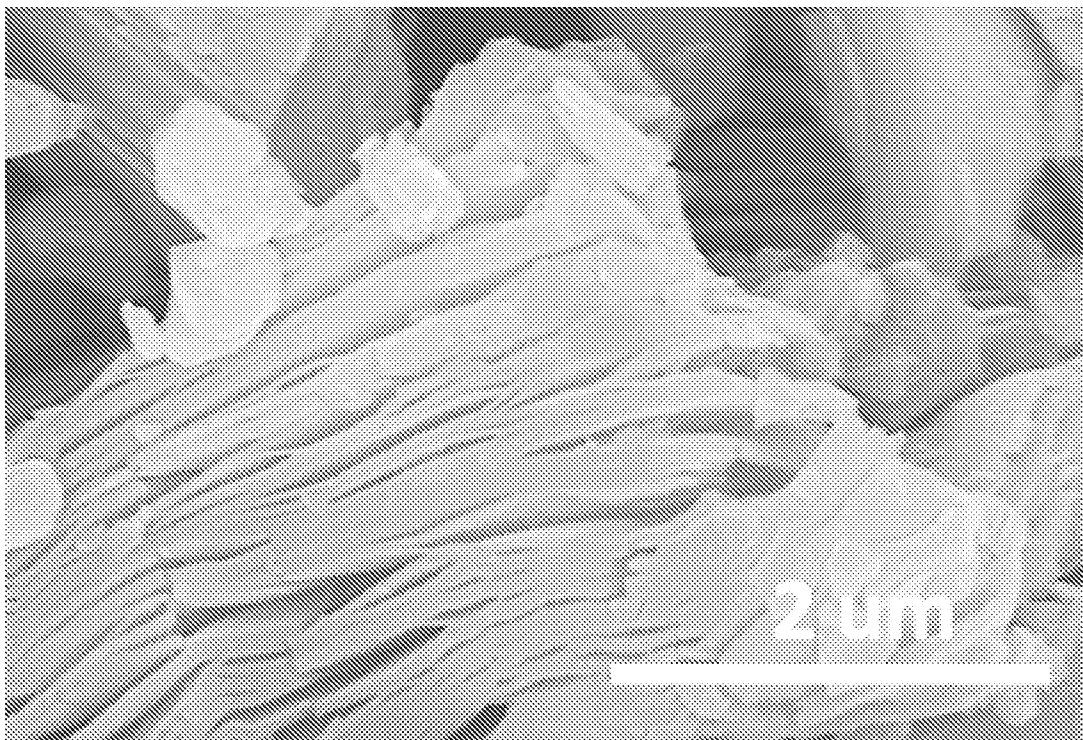


图 2

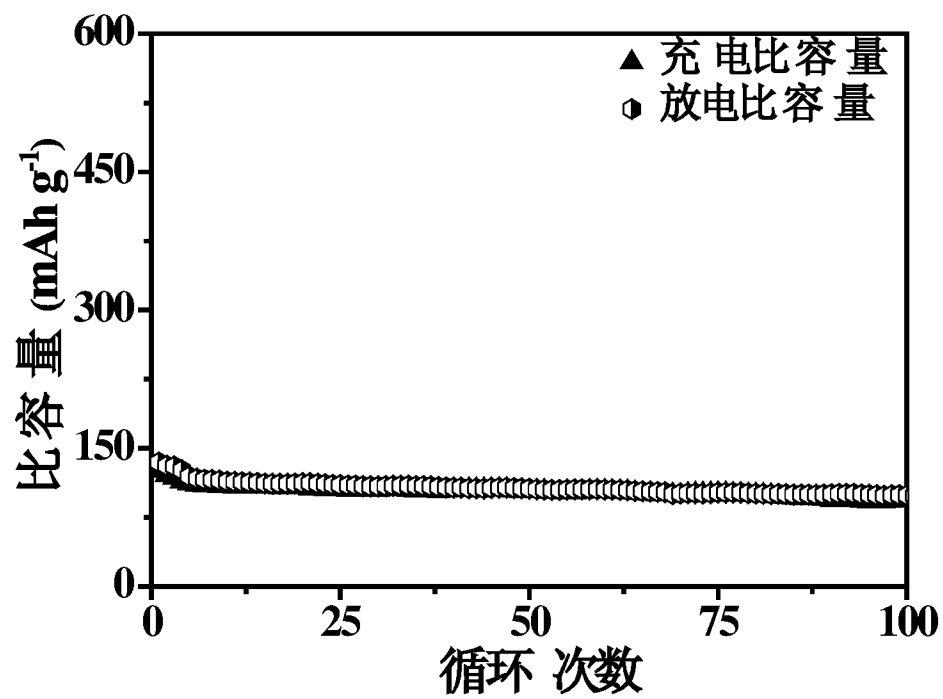


图 3

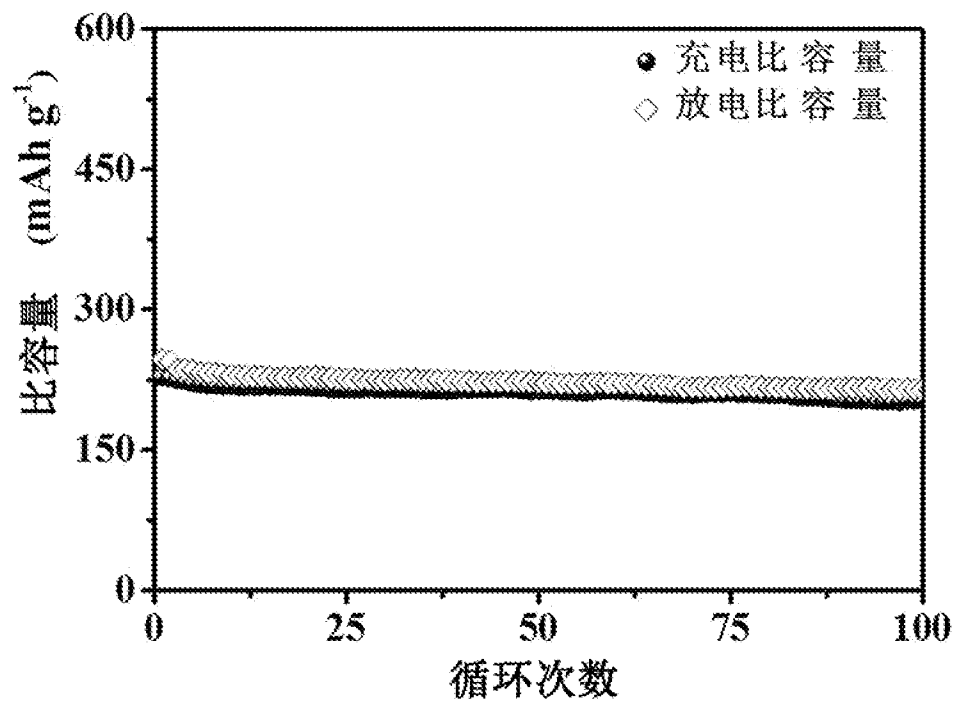


图 4

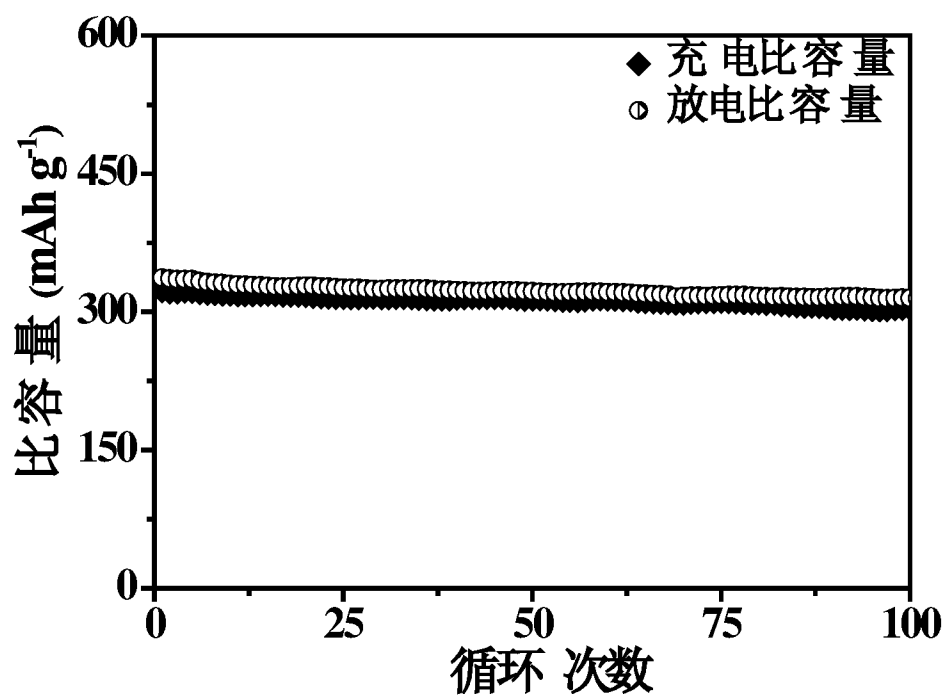


图 5

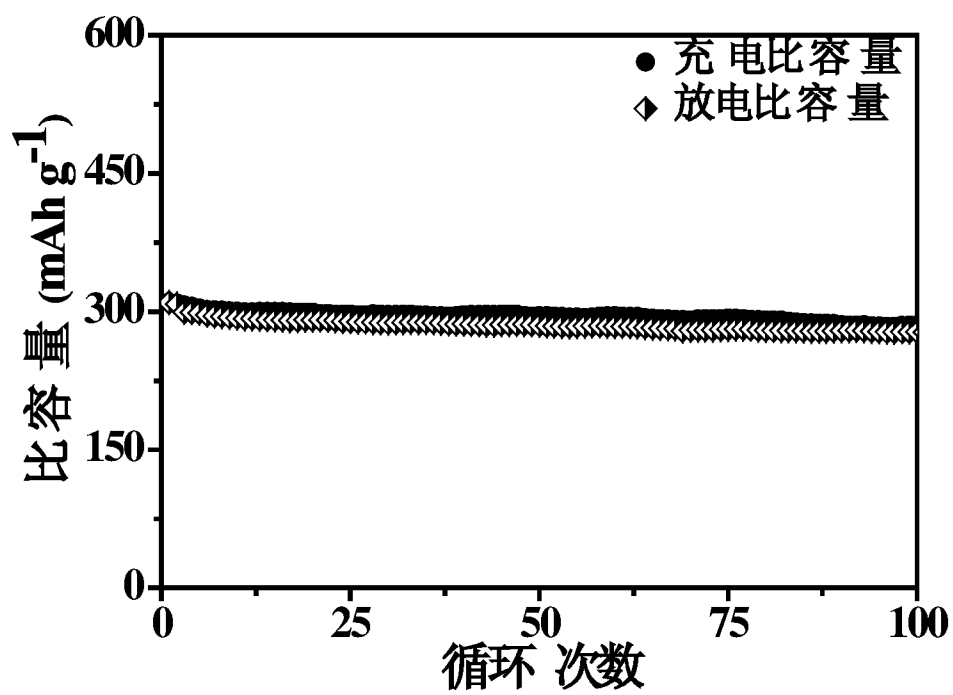


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/097091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(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 4/-, H01M 10/-

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, CNKI: 硒, 复合, 纳米, selenium, composite, MXene, nanometre

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108516528 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 11 September 2018 (2018-09-11) description, paragraphs [0018]-[0023] and [0061]-[0066]	1-10
PX	CN 109830661 A (WUYI UNIVERSITY) 31 May 2019 (2019-05-31) claims 1-10	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

17 October 2019

Date of mailing of the international search report

24 October 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
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/CN2019/097091

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	108516528	A	11 September 2018	None	
CN	109830661	A	31 May 2019	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/097091

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(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 4/-, H01M 10/-

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, CNKI: 硒, 复合, 纳米, selenium, composite, MXene, nanometre

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

X

CN 108516528 A (大连理工大学) 2018年 9月 11日 (2018 - 09 - 11)
说明书第[0018-0023]、[0061] - [0066]段

1-10

PX

CN 109830661 A (五邑大学) 2019年 5月 31日 (2019 - 05 - 31)
权利要求1-10

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

2019年 10月 17日

国际检索报告邮寄日期

2019年 10月 24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

受权官员

马冬娜

传真号 (86-10)62019451

电话号码 62411615

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/097091

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	108516528	A	2018年 9月 11日	无	
CN	109830661	A	2019年 5月 31日	无	