(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 2020/147294 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/098136

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 29 日 (29.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910037241.6 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)。 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)。 陈浩 (CHEN, Hao); 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)。 张弛 (ZHANG, Chi); 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)。

(54) **Title:** SELENIUM-DOPED MXENE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种硒掺杂MXene材料及其制备方法和应用

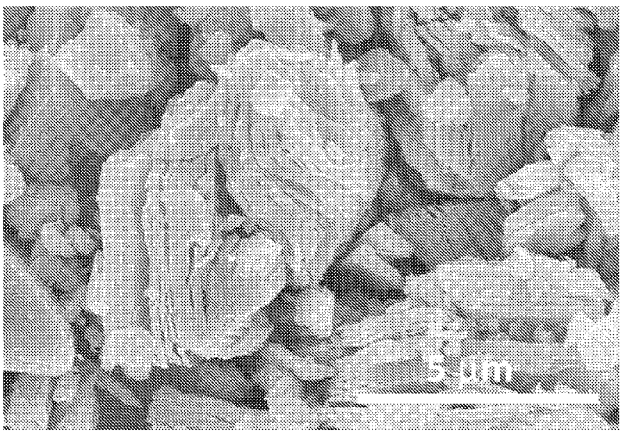

图 2

(57) **Abstract:** Disclosed are a selenium-doped MXene material and a preparation method therefor. The method comprises the following steps: (1) adding MXene and an organic selenium source according to a mass ratio of 0.1-1 : 1 into a dispersing agent and stirring same to formulate a dispersing solution with a concentration of 10-100 mg/ml; (2) transferring the dispersing solution to a reaction kettle, raising the temperature to 110-230 ° C, reacting same for 10-30 h, and then cooling same to room temperature; and (3) washing the product obtained from step (2) with a washing agent and then centrifuging same, collecting a precipitate, and subjecting the precipitate to vacuum drying for 8-24 h, so as to obtain the selenium-doped MXene material. The prepared composite material has a high specific surface area, good electrical conductivity, cycle stability and rate capability, and a high theoretical specific capacity, and the preparation method is simple and the cost is low, which is suitable for the large-scale development and application of potassium ion batteries.

WO 2020/147294 A1

[见续页]

(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: 一种硒掺杂MXene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0.1～1：1加入分散剂中，搅拌配制成浓度为10-100mg/ml的分散液；(2)将所述分散液转移至反应釜，升温至110-230℃，反应10-30h，然后冷却至室温；(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8-24h，得到所述硒掺杂MXene材料。制备得到的复合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，成本低廉，适用于钾离子电池的大规模开发和应用。

一种硒掺杂 MXene 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 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

随着现代社会对能源需求量的不断提高，化石类能源不断消耗衰竭，生态环境问题日趋严重，为此，开发新型绿色能源已经成为人们的研究热点。

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。

钾资源在地球上的储量丰富，占地壳的 2.09%，是锂资源（0.0017%）的 1000 多倍，价格相对低廉。钾离子电池由于具有较低的成本、长的循环使用寿命、能量密度高及良好的倍率性能等优势，可满足储能领域的需要，是富有潜力的二次电池。基于以上优点，钾离子二次电池技术被认为是未来极具前景的大规模电化学储能技术。因此，发展价格低廉且具良好循环性能的钾离子电池具有巨大的商业价值。

由于钾离子的半径比锂离子大，在锂离子电池中达到商业应用的石墨碳负极材料，由于其层间距较小（0.335 nm）而不能满足钾离子的快速脱嵌，探究高容量且循环性能优异的钾离子电池负极材料是该领域的研究热点。

而现有电池行业中，制备钾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。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 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 材料。本发明的另一目的在于提供上述硒掺杂 MXene 材料的制备方法。进一步的，本发明提供一种硒掺杂 MXene 材料的应用，将所述硒掺杂 MXene 材料用作钾离子电池负极。

本发明采用以下技术方案：

一种硒掺杂 MXene 材料的制备方法，所述制备方法为溶剂热法，包括以下步骤：

（1）将 MXene 和有机硒源按照质量比为（0.1~1）：1，可选（0.2~0.8）：1，可选（0.4~0.6）：1 加入分散剂中，搅拌（可选磁力搅拌）配制成浓度为 10-100 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 110-230℃，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）所得产物用清洗剂洗涤后离心，收集沉淀物，真空干燥 8-24 h，例如 16 h，得到所述硒掺杂 MXene 材料。

进一步地，所述有机硒源为二甲基硒、二苄基二硒醚、苯硒酚中的至少一种，优选二甲基硒或苯硒酚，优选质量比为 3~5：1 的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 V_2NT_x，可选质量比为 4~6：1 的 Ti_2CT_x 和 Mo_2CT_x，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。优选用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 材料中硒掺杂量为 0.3-8 wt%（例如 1、2、3、4、5、6、7、8 wt%）。

进一步地，步骤（1）中搅拌时间为 1-6 h，可选 2、3、4、5、6 h。

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 12-30 h，可选 13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28 h。

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 ℃，优选 60 ℃，真空度不超过 133 Pa，例如不超过 130、120、110、100、90 Pa。

一种硒掺杂 MXene 材料的制备方法制备得到的硒掺杂 MXene 材料。

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

MXene 是一种新型过渡金属碳化物或碳氮化物二维层状晶体，这类材料具有和石墨烯类似的结构。MXene 材料具有良好的导电性，较高的比表面积，较低的离子扩散阻力，低的开路电压和高的存储容量，同时，能够很好地将电池行为与赝电容行为结合，从而进一步提高容量。通过硒掺杂后，MXene 中部分 C、N 原子被 Se 原子取代，表面具有大量的缺陷，使其比容量、倍率性能、循环稳定性能等进一步提高，更适合用作钾离子电池负极材料。

本发明的有益效果：

（1）本发明制备的复合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 材料的扫描电镜图；

图 3 是实施例 1 中硒掺杂 MXene 钾离子电池负极循环性能图；

图 4 是对比例 1 中未掺杂 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 材料的制备方法，将 MXene 材料与二甲基硒按质量比 0.1:1 制备硒掺杂 MXene 材料，包括以下步骤：

（1）取 50 mg MXene 材料（Ti_2CT_x）和 500 mg 二甲基硒加入到 N,N-二甲基甲酰胺中，配制成 10 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 110 ℃下反应 12 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 ℃下真空干燥 8 h，得到硒掺杂 MXene 材料。

（4）钾离子电池负极制备：将（3）所得的硒掺杂 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，制得钾离子电池负极片。

本实施例掺杂后的 MXene 比表面积为 210.2 m^2/g，层间距为 0.72 nm，硒原子含量为 0.3%，远大于未掺杂 MXene 的比表面积（50.8 m^2/g）、层间距（0.60 nm）；图 3 所示的硒掺杂 MXene 钾离子电池负极的在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 215 mAh/g，是图 4 所示的未掺杂 MXene 钾离子电池负极（116.3 mAh/g）的 1.85 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 2

一种硒掺杂 MXene 材料的制备方法，将 MXene 材料与二甲基硒按质量比 0.5:1 制备硒掺杂 MXene 材料，包括以下步骤：

（1）取 500 mg MXene 材料（Ti_2CT_x）和 1000 mg 二甲基硒加入到 N,N-二甲基甲酰胺中，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 180 ℃下反应 18 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 ℃下真空干燥 16 h，得到硒掺杂 MXene 材料。

（4）钾离子电池负极制备：将（3）所得的硒掺杂 MXene 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。

本实施例掺杂后的 MXene 比表面积为 350.5 m^2/g，层间距为 0.76 nm，硒原子含量为 5%，远大于未掺杂 MXene 的比表面积（50.8 m^2/g）、层间距（0.60 nm）；图 5 所示的硒掺杂 MXene 钾离子电池负极的在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 341 mAh/g，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极（116.3 mAh/g）的 2.7 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 3

一种硒掺杂 MXene 材料的制备方法，将 MXene 材料与二甲基硒按质量比 1:1 制备硒掺杂 MXene 材料，包括以下步骤：

（1）取 1500 mg MXene 材料（Ti_2CT_x）和 1500 mg 二甲基硒加入到 N,N-二甲基甲酰胺中，配制成 100 mg/ml 的分散液，在室温下，磁力搅拌 6 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 230 ℃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 ℃下真空干燥 24 h，得到硒掺杂 MXene 材料。

（4）钾离子电池负极制备：将（3）所得的硒掺杂 MXene 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，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。

本实施例掺杂后的 MXene 比表面积为 301.7m^2/g，层间距为 0.79 nm，硒原子含量为 8%，远大于未掺杂 MXene 的比表面积（50.8 m^2/g）、层间距（0.60 nm）；如图 6 所示，硒掺杂 MXene 钾离子电池负极的在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 300 mAh/g，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极（116.3 mAh/g）的 2.6 倍，且本实施例掺杂的 MXene 材料具有非常稳定的充放电循环特性。

实施例 4

一种硒掺杂 MXene 材料的制备方法，将 MXene 材料与有机硒源按质量比为 0.4:1 制备硒掺杂 MXene 材料，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 二甲基硒和 200 mg 二苄基二硒醚混合均匀）加入到 N,N-二甲基甲酰胺中，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 190 ℃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 ℃下真空干燥 16 h，最终得到硒掺杂 MXene 材料。

（4）钾离子电池负极制备：将（3）所得的硒掺杂 MXene 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 钾离子电池负极的在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 401 mAh/g，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极（116.3 mAh/g）的 3.5 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

一种硒掺杂 MXene 材料的制备方法，将 MXene 材料与二甲基硒按质量比为 0.6:1 制备硒掺杂 MXene 材料，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 二甲基硒加入到 N,N-二甲基甲酰胺中，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 ℃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 ℃下真空干燥 16 h，得到硒掺杂 MXene 材料。

（4）钾离子电池负极制备：将（3）所得的硒掺杂 MXene 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 钾离子电池负极的在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 387 mAh/g，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极（116.3 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	50.8	0.60	0	116.3
实施例 1	硒掺杂 MXene	210.2	0.72	0.3	215
对比例 2	无机硒源掺杂 MXene	142.3	0.63	0.2	172
实施例 2	硒掺杂 MXene	350.5	0.76	5	341
实施例 3	硒掺杂 MXene	301.7	0.79	8	300
实施例 4	硒掺杂 MXene	403.2	0.75	4	401
实施例 5	硒掺杂 MXene	389.8	0.77	6	387

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

1．一种硒掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

（1）将 MXene 和有机硒源按照质量比为 0.1~1：1 加入分散剂中，搅拌配制成浓度为 10-100 mg/ml 的分散液；

（2）将所述分散液转移至反应釜后升温至 110-230℃，反应 10-30 h，之后自然冷却至室温；

（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 8-24 h，得到所述硒掺杂 MXene 材料。

2．根据权利要求 1 所述的硒掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，所述有机硒源为二甲基硒、二苄基二硒醚、苯硒酚中的至少一种。

3．根据权利要求 1 所述的硒掺杂 MXene 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 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材料的制备方法,其特征在于,所述硒掺杂MXene材料中硒掺杂量为 0.3-8 wt%。

6．根据权利要求 1 所述的硒掺杂 MXene 材料的制备方法，其特征在于，步骤（1）中搅拌时间为 1-6 h。

7．根据权利要求 1 所述的硒掺杂 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 12-30 h。

8．根据权利要求 1 所述的硒掺杂 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 转/分；真空干燥的温度为 50-70℃，真空度不超过 133 Pa。

9．一种硒掺杂 MXene 材料，其特征在于，所述硒掺杂 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 所述的硒掺杂 MXene 材料的应用，其特征在于，将所述硒掺杂 MXene 材料用于钾离子电池负极。

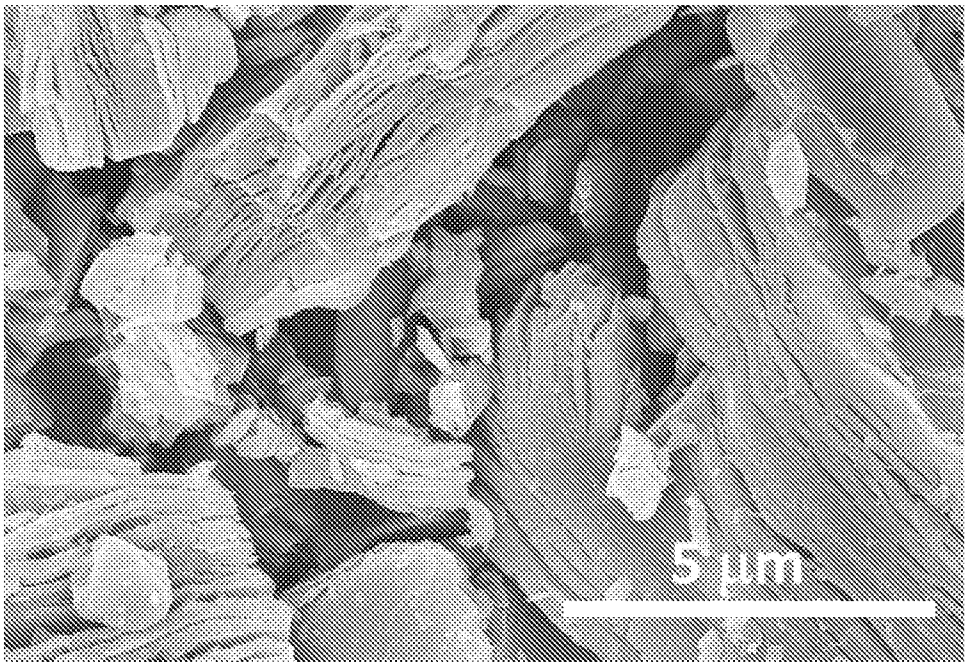

图 1

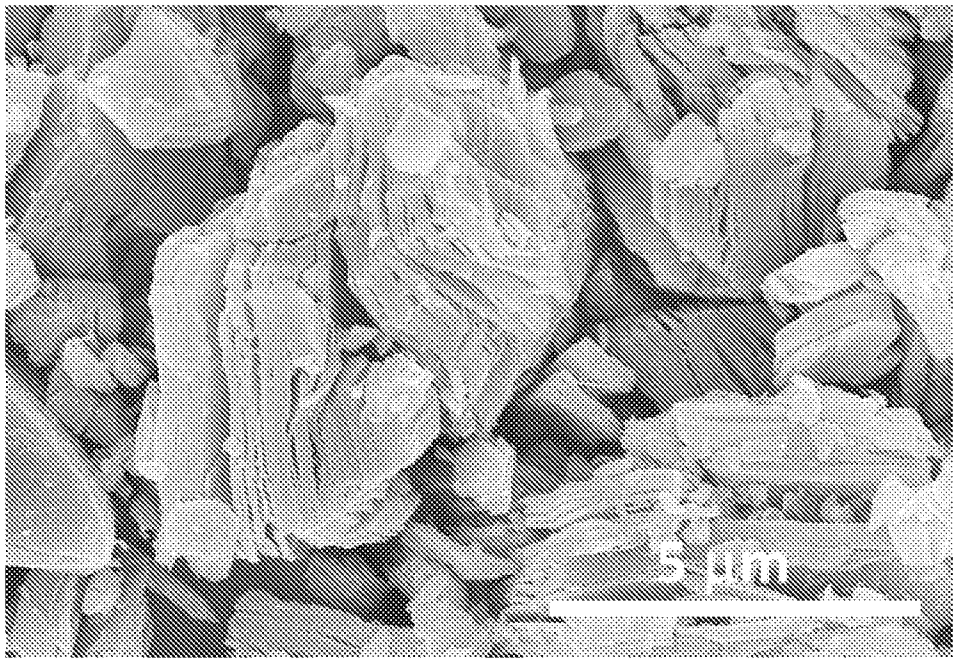

图 2

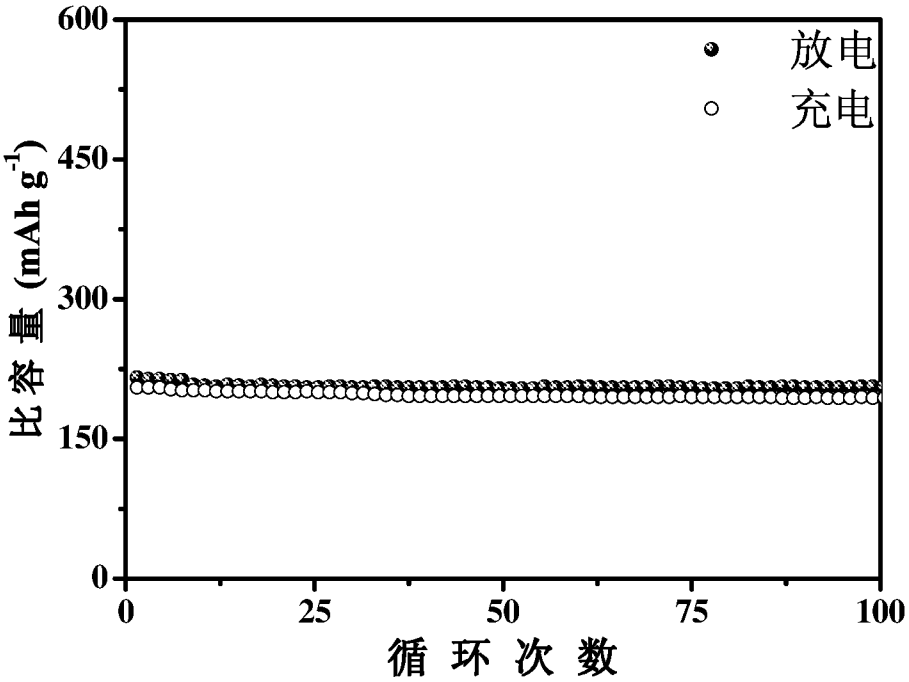
600
450
300
150
0
0
25
50
75
100
比容量 (mAh g-1)
循环次数
放电
充电

图 3

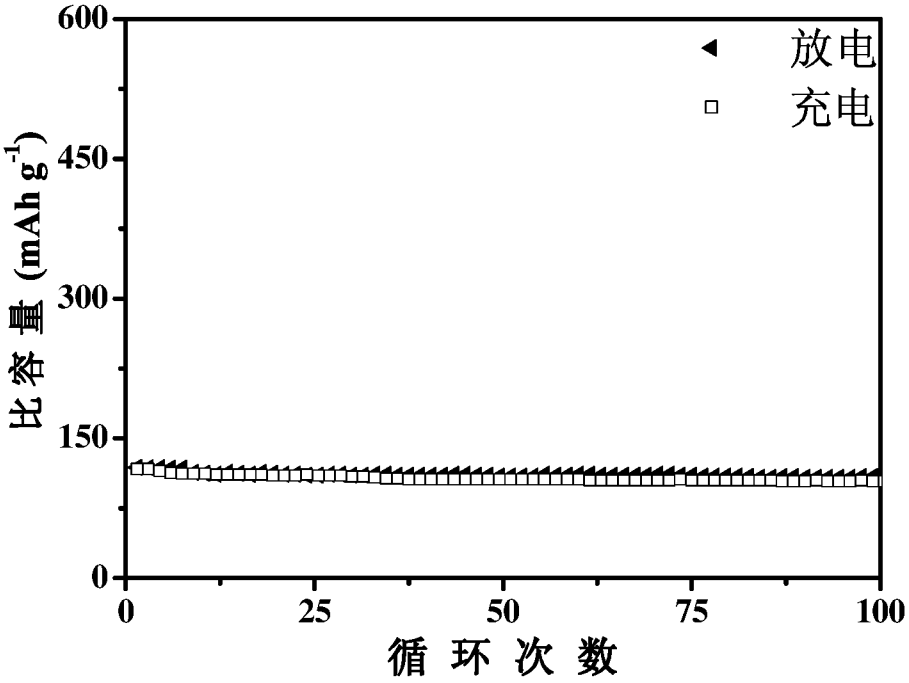
600
450
300
150
0
0
25
50
75
100
比容量 (mAh g-1)
循环次数
放电
充电

图 4

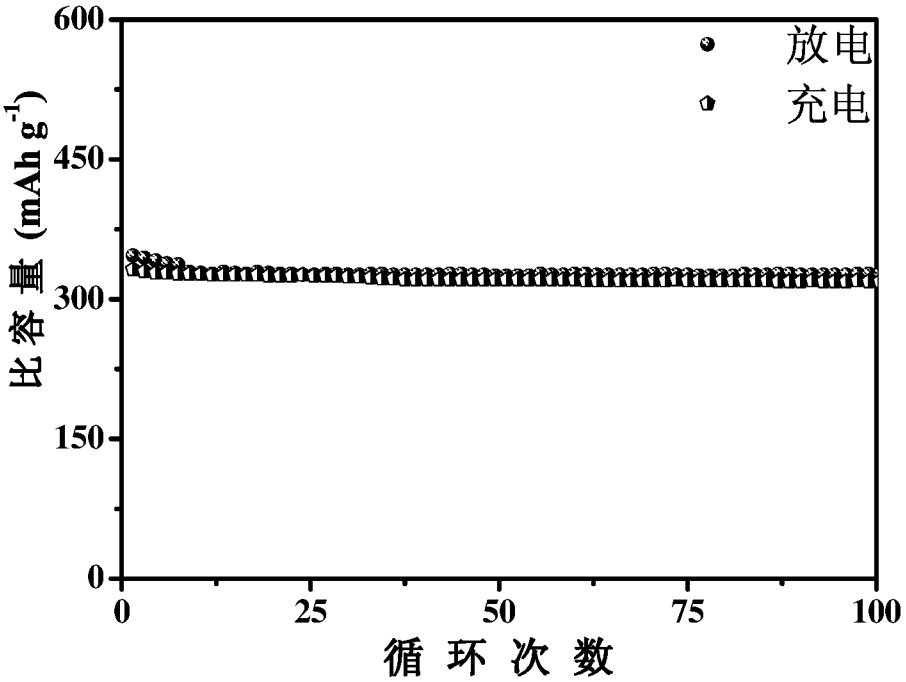
600
450
300
150
0
比容量 (mAh g-1)
0
25
50
75
100
循环次数
放电
充电

图 5

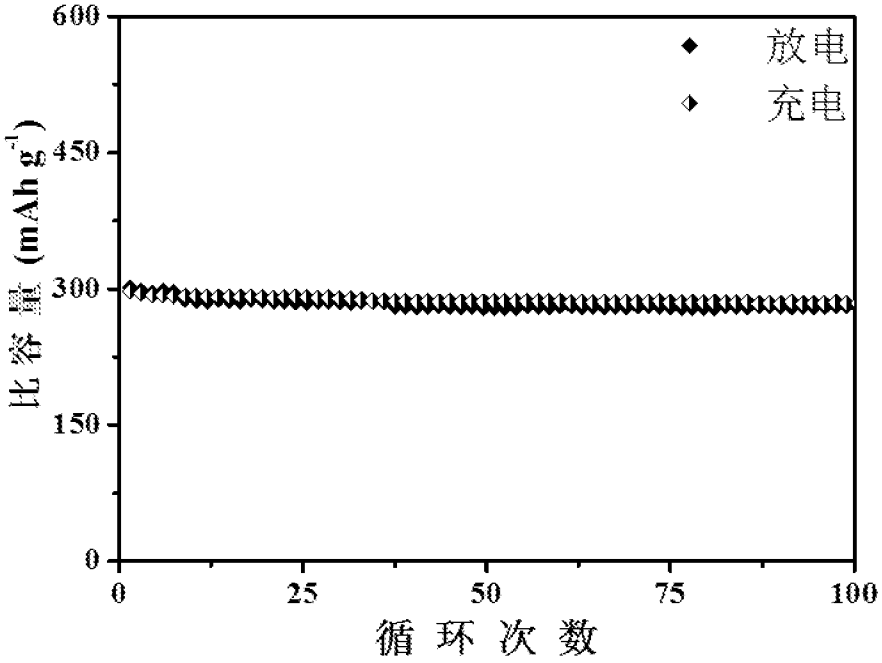
600
450
300
150
0
比容量 (mAh g-1)
0
25
50
75
100
循环次数
放电
充电

图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/098136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/58(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, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE: 电池, 钾离子, MXene, 硒, 掺杂, 负极, 电极, battery, potassium, Se, dop+, anode, electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106025200 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 12 October 2016 (2016-10-12) description, paragraphs [0007]-[0016] and [0029]	1-10
Y	CN 107170587 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM-BEIJING) 15 September 2017 (2017-09-15) description, paragraphs [0004]-[0035] and [0082]	1-10
PX	CN 109830661 A (WUYI UNIVERSITY) 31 May 2019 (2019-05-31) claims 1-10	1-10
PX	CN 109888280 A (WUYI UNIVERSITY) 14 June 2019 (2019-06-14) claims 1-10	1-10
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
PX	CN 109817918 A (WUYI UNIVERSITY) 28 May 2019 (2019-05-28) 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	Date of mailing of the international search report
09 September 2019	**26 September 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

International application No.
PCT/CN2019/098136

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 20170106860 A (KOREA INSTITUTE ENERGY RESEARCH) 22 September 2017 (2017-09-22) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/098136

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 106025200 A	12 October 2016	CN 106025200 B	30 July 2019
CN 107170587 A	15 September 2017	None	
CN 109830661 A	31 May 2019	None	
CN 109888280 A	14 June 2019	None	
CN 109830659 A	31 May 2019	None	
CN 109888203 A	14 June 2019	None	
CN 109817918 A	28 May 2019	None	
KR 20170106860 A	22 September 2017	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/098136

A. 主题的分类

H01M 4/58(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,CNKI,WPI,EPODOC,GOOGLE:电池，钾离子，MXene，硒，掺杂，负极，电极，battery，potassium，Se，dop+，anode，electrode

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 106025200 A (浙江大学) 2016年 10月 12日 (2016-10-12) 说明书第[0007]-[0016]、[0029]段	1-10
Y	CN 107170587 A (中国石油大学北京) 2017年 9月 15日 (2017-09-15) 说明书第[0004]-[0035]、[0082]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
PX	CN 109888280 A (五邑大学) 2019年 6月 14日 (2019-06-14) 权利要求1-10	1-10
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
PX	CN 109817918 A (五邑大学) 2019年 5月 28日 (2019-05-28) 权利要求1-10	1-10
A	KR 20170106860 A (KOREA INST. ENERGY RES.) 2017年 9月 22日 (2017-09-22) 全文	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 9月 9日	2019年 9月 26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 见姬 电话号码 86-(10)-53961479

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/098136

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	106025200	A	2016年 10月 12日	CN	106025200	B	2019年 7月 30日
CN	107170587	A	2017年 9月 15日		无		
CN	109830661	A	2019年 5月 31日		无		
CN	109888280	A	2019年 6月 14日		无		
CN	109830659	A	2019年 5月 31日		无		
CN	109888203	A	2019年 6月 14日		无		
CN	109817918	A	2019年 5月 28日		无		
KR	20170106860	A	2017年 9月 22日		无		