(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
2023 年 2 月 16 日 (16.02.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/016124 A1

(51) 国际专利分类号:
B82Y 40/00 (2011.01) *H01M 10/058* (2010.01)
C01G 23/047 (2006.01) *C01G 39/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/102446

(22) 国际申请日: 2022 年 6 月 29 日 (29.06.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110905211.X 2021年8月8日 (08.08.2021) CN

(71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路8号, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 耿凤霞(GENG, Fengxia); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号, Jiangsu 215137 (CN)。
杨金霖(YANG, Jinlin); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司(SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路93号5楼孙周强, Jiangsu 215002 (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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, 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, 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))。

(54) **Title:** LAYERED METAL OXIDE/AMINE COMPOSITE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF IN MAGNESIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种层状金属氧化物 / 胺复合材料及其制备方法与在镁离子电池中的应用

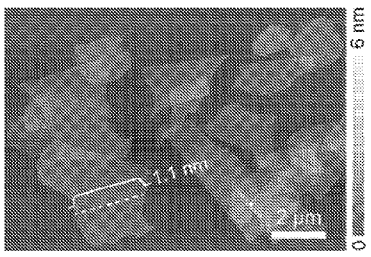


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are a layered metal oxide/amine composite material, and a preparation method therefor and an application thereof in a magnesium-ion battery. An anionic metal oxide solution and an amine compound solution are mixed to obtain a precipitate; and then the precipitate is dried to obtain a layered metal oxide/amine composite material. By designing a layered metal oxide/amine compound composite material, adjusting the stacking structure of the material, and using the material as a positive electrode active material for a magnesium-ion battery, the problem of slow diffusion of highly charged magnesium ions in a material lattice is solved, the stability of the layered structure is maintained, and the high electrochemical activity of the metal oxide material is maximized.

(57) 摘要: 本发明公开了一种层状金属氧化物/胺复合材料及其制备方法与在镁离子电池中的应用。将阴离子型金属氧化物溶液与胺化合物溶液混合，得到沉淀；再将所述沉淀干燥，得到层状金属氧化物/胺复合材料。通过设计层状金属氧化物/胺类化合物复合材料，调控材料的堆积结构，将其作为正极活性材料用于镁离子电池，解决高电荷镁离子在材料晶格中扩散慢的问题，维持了层状结构的稳定性，最大程度发挥了金属氧化物材料的高电化学活性。

WO 2023/016124 A1

一种层状金属氧化物/胺复合材料及其制备方法与在镁离子电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域，具体涉及一种层状金属氧化物/胺复合材料及其制备方法与在镁离子电池中的应用。

背景技术

[0002] 随着全球化石燃料的消耗和环境问题的加剧，高效的电化学储能装置已成为过去几十年的迫切需求。其中，镁离子电池通过两电子氧化还原过程可获得高比容量和能量密度，价格低廉且安全性高，在规模化储能、电动汽车等领域有重要应用前景。然而高电荷密度的二价镁离子导致固态扩散缓慢，常规的电极材料无法实现高性能镁离子存储。过渡金属氧化物具有高理论容量、高氧化还原电势、低成本等优点，是理想的储镁材料，但由于缺乏有效的结构组装和调控手段，过渡金属氧化物在镁离子电池中的应用仍十分有限，通常存在容量低、倍率和循环性能差等问题，限制了镁离子电池的发展。

发明概述

技术问题

[0003] 本发明的目的是公开一种层状金属氧化物/胺复合材料，并将其作为正极活性材料用于镁离子电池；通过设计层状金属氧化物/胺类化合物复合材料，调控材料的堆积结构，解决高电荷镁离子在材料晶格中扩散慢的问题。

问题的解决方案

技术解决方案

[0004] 为达到上述目的，本发明采用的技术方案如下：一种层状金属氧化物/胺复合材料，由阴离子型金属氧化物、胺化合物制备得到。具体的，将阴离子型金属氧化物溶液与胺化合物溶液混合，得到沉淀；再将所述沉淀干燥，得到层状金属氧化物/胺复合材料。

[0005] 优选的，室温下，将阴离子型金属氧化物溶液与胺化合物溶液混合，得到沉淀；这是本发明的创造性所在，本发明首次以片状阴离子型金属氧化物与胺化合物为原料，在室温下得到层状材料。

[0006] 优选的，干燥为冷冻干燥，水升华去除，具体的工艺参数没有限制，遵循常规粉体冷冻干燥即可。

[0007] 本发明公开了上述层状金属氧化物/胺复合材料在制备金属离子电池中的应用，优选为镁离子电池。本发明首次公开的层状金属氧化物/胺复合材料作为活性材料用于金属离子电池正极，最大程度发挥了金属氧化物材料的高电化学活性。

[0008] 上述技术方案中，所述阴离子型金属氧化物为氧化钛、氧化锰、氧化铌、氧化铌钛、氧化钼、氧化钽、氧化钨中的一种；具体的，所述氧化钛为$Ti_{1-n}O_2^{4n}$，$0<n<1$；氧化锰为MnO_2^{x}，$0<x<1$；所述氧化铌为$Nb_6O_{17}^{4}$、$Nb_3O_8^{-}$、$LaNb_2O_7^{-}$、$Ca_2Nb_3O_{10}^{-}$；所述氧化铌钛为$TiNbO_5^{-}$、$TiNb_6O_5^{5-}$、$Ti_2NbO_7^{-}$或$Ti_5NbO_{14}^{3}$；所述氧化钼为MoO_2^{-}；所述氧化钽为TaO_3^{-}；所述氧化钨为$W_2O_7^{2}$、$Cs_4W_{11}O_{36}^{2}$。

[0009] 上述技术方案中，胺化合物为小分子胺化合物，为一元胺或者二元胺，比如甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、仲丁胺、叔丁胺、正戊胺、异戊胺、仲戊胺、叔戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺等。优选的，胺化合物为烷基胺，优选直链烷基胺，更优选为直链烷基一元胺，优选正丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺。

[0010] 上述技术方案中，阴离子型金属氧化物溶液与胺化合物溶液都为水溶液；其中阴离子型金属氧化物水溶液中，阴离子型金属氧化物的总浓度为1～8mg/mL；胺化合物水溶液中，胺化合物的体积浓度为0.1～10%。阴离子型金属氧化物溶液与胺化合物溶液的体积比为1：（0.8～1.2）。

[0011] 本发明公开了一种金属离子电池正极，包括集流体以及位于集流体上的正极材料，正极材料包括上述层状金属氧化物/胺复合材料、导电剂、粘接剂；其中集流体、导电剂、粘接剂都为现有产品。

[0012] 本发明公开了一种金属离子电池，包括上述金属离子电池正极、电解液、隔膜、负极，其中电解液、隔膜、负极都为现有产品。

[0013] 本发明公开的金属离子电池正极以及金属离子电池的制备方法为常规技术，可包括如下步骤：将上述层状金属氧化物/胺复合材料与导电剂、粘结剂混合于溶剂中，混合均匀后涂于集流体上，烘干形成金属离子电池正极；再与金属负极、隔膜、电解液常规组合，得到金属离子电池。金属离子电池为镁离子电池、锂离子电池、钠离子电池、锌离子电池等。

[0014] 本发明利用了胺类化合物对金属氧化物的层间调控作用，维持了层状结构的稳定性，最大程度发挥了金属氧化物材料的高电化学活性。将该材料应用于镁离子电池时性能获得极大提升，比容量达到260 mAh/g，最大倍率为5 A/g，充放电循环可达2000次，并可在-15℃~+55℃温度范围内稳定工作。解决了现有镁离子电池由于离子固态扩散缓慢而导致倍率和循环性能差的问题。

发明的有益效果

对附图的简要说明

附图说明

[0015] 图1为氧化钛纳米片的AFM图。

[0016] 图2为氧化钛溶液分别与丙、丁、戊、己、庚胺化合物水溶液混合静置的照片。

[0017] 图3为氧化钛/烷基胺复合材料的XRD图。

[0018] 图4为氧化钛/己胺复合材料的SEM图。

[0019] 图5为氧化钛/己胺复合材料的截面HRTEM图。

[0020] 图6为氧化钛/己胺复合材料的FTIR和Raman图。

[0021] 图7为氧化钛溶液与其他胺化合物水溶液混合静置照片。

[0022] 图8为实施例三的镁离子电池的倍率性能和循环性能图。

[0023] 图9为实施例三的镁离子电池的变温测试和GITT测试性能图。

[0024] 图10为原始纯氧化钛的电化学性能图。

[0025] 图11为氧化钛/丙胺、氧化钛/丁胺、氧化钛/戊胺、氧化钛/己胺、氧化钛/庚胺复合材料的倍率性能和循环性能图。

[0026] 图12为氧化钛与金属离子絮凝材料的XRD和充放电曲线图。

[0027] 图13为氧化锰/己胺复合材料的电化学性能图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0028] 下面结合附图以及实施例对本发明作进一步描述：本发明的原料都是市售产品或者现有文献公开的产品，具体制备方法以及测试方法都为本领域常规方法；比如胺化合物来自Aladdin, ≥ 99%，都是液体。本发明的创造性在于室温下，利用小分子胺化合物与阴离子型金属氧化物为原料，制备层状金属氧化物/胺复合材料，作为活性材料用于镁离子电池，性能获得极大提升。

[0029] 镁离子电池性能测试使用标准电池测试系统，电流量程为1 mA~10 mA。电池变温测试使用恒温测试箱，可设置温度范围为-30℃~100℃。

[0030] 制备例：阴离子型金属氧化物的准备可参考发明人已经公开的专利，以$Ti_{1.74}O_4^{1.04-}$的制备为例，其余阴离子型氧化物可参照制备或者根据现有方法制备，也可通过市购、赠予等常规途径获得。

[0031] 氧化钛$Ti_{1.74}O_4^{1.04-}$胶体水溶液的制备为如下步骤：将TiO_2、K_2CO_3、Li_2CO_3以摩尔比10.4:2.4:0.8混合，放置于马弗炉内800℃煅烧20小时，得到层状钛酸盐前驱体；将该前驱体分散于0.5 M盐酸溶液中搅拌72h进行质子化处理，期间每24小时更换新的盐酸溶液；质子化处理后经过水洗、抽滤、干燥，最后将滤饼分散于四甲基氢氧化铵水溶液（25wt%）中常规震荡7天，再进行离心清洗，得到氧化钛（$Ti_{1.74}O_4^{1.04-}$）胶体水溶液，用水调节浓度为5.0 mg ml^{-1}，用于以下实验。

[0032] 将上述氧化钛胶体水溶液滴在硅基板上，自然平铺后在空气自然晾干，得到负载氧化钛纳米片的硅基板，使用原子力显微镜（AFM）对其表征，如图1所示。

[0033] 实施例一：室温下，将5 mg/mL $Ti_{0.87}O_2^{0.52-}$水溶液（40mL）与40mL胺化合物水溶液（胺化合物为0.2mL）搅拌混合20小时后静置15分钟，出现明显分层，如图2所示；取下层固体离心水洗后冷冻干燥48小时（冷阱温度-60℃），得到层状金属氧化物/胺复合材料，固体粉末。

[0034] 上述胺化合物分别为正丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺，对应的产品

为氧化钛/丙胺复合材料、氧化钛/丁胺复合材料、氧化钛/戊胺复合材料、氧化钛/己胺复合材料、氧化钛/庚胺复合材料，作为活性材料。图3为复合材料的X射线衍射（XRD）图，反映材料具有较大间距。

[0035] 图4为氧化钛/己胺复合材料的扫描电子显微镜（SEM）图。图5为氧化钛/己胺复合材料的高分辨透射电镜（HRTEM）图，反映材料具有层状堆叠结构。图6为氧化钛/己胺复合材料的红外光谱（FTIR）和拉曼光谱（Raman）图，证明氧化钛与己胺成功复合。如果取上述下层固体加热烘干，而非冷冻干燥，得到的产品会团聚，不能显示出堆积形貌，即没有得到层状复合材料。

[0036] 实施例二：室温下，将5 mg/mL $Ti_{0.87}O_2^{0.52-}$水溶液（40mL）分别与40mL的甲胺、乙胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺水溶液（胺化合物为0.2 mL）搅拌混合20小时后静置15分钟，如图7所示，没有出现絮凝分层现象，无法得到层状复合材料。

[0037] 实施例三：将氧化钛/己胺复合材料粉末与Super P和PVDF粘结剂按照8:1:1的质量比混合于NMP中，搅拌均匀后涂抹在钛箔上，于真空烘箱60℃干燥12小时，得到正极电极片，电极上活性材料负载量控制在1mg/cm^2。

[0038] 采用常规方法，将上述正极电极片与作为负极的金属镁箔、隔膜（Whatman GF/D）、电解液（0.4 M 2PhMgCl-$AlCl_3$/THF）组装成2032型扣式电池，得到镁离子电池，进行常规测试。图8为上述镁离子电池的倍率性能和循环性能测试图，在0.05 A/g低倍率下该电池比容量达到260 mAh/g，最高倍率可达到5 A/g，容量仍可保持100 mAh/g；并且该电池可在室温下稳定循环长达2000次，说明具有非常优异的储镁性能。图9为上述镁离子电池的变温测试和离子扩散测试图，该电池可在-15℃～+55℃温度范围内稳定工作，具备实际应用价值。通过恒电流间歇滴定技术（GITT）可测定镁离子在复合材料内的扩散计算，测试结果表明在室温下的扩散率达到10^{-8}～10^{-10} cm^2 s^{-1}，即使在低温-15℃下仍可保持10^{-9}～10^{-11} cm^2 s^{-1}的量级，反映所制备的复合材料可提供镁离子的快速传输路径，保障了镁离子电池的高性能工作。

[0039] 以纯氧化钛替换氧化钛/己胺复合材料粉末进行同样的实验作为对比，相比较，原始纯氧化钛作为正极材料所得到的镁离子电池显示极差的电化学性能。图1

0为测试的倍率性能和循环性能测试图，在0.05 A/g低倍率下仅可获得35 mAh/g低容量，且仅可循环50次。

[0040] 实施例四：将实施例三中的氧化钛/己胺复合材料更换为氧化钛/丙胺复合材料、氧化钛/丁胺复合材料、氧化钛/戊胺复合材料、氧化钛/庚胺复合材料，其余不变，得到基于不同活性材料的镁离子电池。图11为测试的倍率性能和循环性能测试图，氧化钛/己胺复合材料显示最优性能。

[0041] 对比例：将5 mg/mL $Ti_{0.87}O_2^{0.52-}$水溶液与0.1 mol/L硝酸盐水溶液各取40 mL混合后得到混合溶液，静置后取下层沉淀冷冻干燥，得到复合材料的固体粉末。将复合材料的固体粉末与Super P和PVDF粘结剂按照8:1:1的质量比混合于NMP中，搅拌均匀后涂抹与钛箔，于真空烘箱60℃干燥12小时，得到正极电极片。将正极电极片与作为负极的金属镁箔、隔膜（Whatman GF/D）、电解液（0.4 M 2PhMgCl-$AlCl_3$/THF）组装成2032型扣式电池，得到镁离子电池（参考实施例三），硝酸盐为硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾或者硝酸镁。图12为上述复合材料的XRD图与镁离子电池性能图，层间距较小，电池几乎无法正常充放电。

[0042] 实施例五：将5 mg/mL $MnO_2^{0.4}$ 水溶液（40mL）与40mL正己胺水溶液（正己胺为0.2mL）搅拌混合20小时后静置15分钟，取下层固体冷冻干燥，得到复合材料的固体粉末。将复合材料的固体粉末与Super P和PVDF粘结剂按照8:1:1质量比混合于NMP中，搅拌均匀后涂抹与钛箔，于真空烘箱60℃干燥12小时，得到正极电极片，活性材料负载量控制在1mg/cm^2。将正极电极片与作为负极的金属镁箔、隔膜（Whatman GF/D）、电解液（0.4 M 2PhMgCl-$AlCl_3$/THF）组装成2032型扣式电池，得到镁离子电池。图13为镁离子电池的倍率性能和循环性能测试图，在0.05 A/g低倍率下该电池比容量达到105 mAh/g，最高倍率可达到0.5 A/g，容量仍可保持100 mAh/g。并可在0.1 A/g倍率下稳定循环100次。

[0043] 实施例六：室温下，将3mg/mL $Ti_{0.87}O_2^{0.52-}$水溶液（40mL）与40mL正己胺水溶液（胺化合物为0.1mL）搅拌混合20小时后静置15分钟，出现明显分层；取下层固体离心水洗后冷冻干燥，得到层状金属氧化物/正己胺复合材料，固体粉末。

[0044] 室温下，将4mg/mL $MnO_2^{0.4}$

水溶液（40mL）与40mL正丁胺水溶液（胺化合物为0.15mL）搅拌混合20小时后

静置15分钟，出现明显分层；取下层固体离心水洗后冷冻干燥，得到层状金属氧化物/正丁胺复合材料，固体粉末。

[0045] 室温下，将2mg/mL $Nb_6O_{17}^{4}$ 水溶液（40mL）与40mL正戊胺水溶液（胺化合物为0.2mL）搅拌混合20小时后静置15分钟，出现明显分层；取下层固体离心水洗后冷冻干燥，得到层状金属氧化物/正戊胺复合材料，固体粉末。

[0046] 参考实施例三的方法，以上粉末可制备正极电极片，并进一步组装成镁离子电池。

[0047] 本发明首次将胺化合物与阴离子型金属氧化物复合，得到的层状材料用于金属离子尤其是镁离子正极，作为活性材料，具有优异的性能。测试结果表明在室温下的扩散率达到10^{-8}～10^{-10} cm^2 s^{-1}，即使在低温-15℃下仍可保持10^{-9}～10^{-11} cm^2 s^{-1}的量级，反映所制备的复合材料可提供镁离子的快速传输路径，保障了镁离子电池的高性能工作。

权利要求书

[权利要求 1] 一种层状金属氧化物/胺复合材料，其特征在于，由阴离子型金属氧化物、胺化合物制备得到。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述层状金属氧化物/胺复合材料，其特征在于，所述阴离子型金属氧化物为氧化钛、氧化锰、氧化铌、氧化铌钛、氧化钼、氧化钽、氧化钨中的一种；所述胺化合物为小分子胺化合物。

[权利要求 3] 根据权利要求2所述层状金属氧化物/胺复合材料，其特征在于，所述氧化钛为$Ti_{1-n}O_2^{4n}$，$0<n<1$；氧化锰为MnO_2^x，$0<x<1$；所述氧化铌为$Nb_6O_{17}^4$、Nb_3O_8、$LaNb_2O_7$或$Ca_2Nb_3O_{10}$；所述氧化铌钛为$TiNbO_5$、$TiNb_6O_5^{5-}$、Ti_2NbO_7或$Ti_5NbO_{14}^3$；所述氧化钼为MoO_2^-；所述氧化钽为TaO_3；所述氧化钨为$W_2O_7^2$或$Cs_4W_{11}O_{36}^2$；所述胺化合物为烷基胺。

[权利要求 4] 根据权利要求3所述层状金属氧化物/胺复合材料，其特征在于，所述胺化合物为直链烷基胺。

[权利要求 5] 权利要求1所述层状金属氧化物/胺复合材料的制备方法，其特征在于，将阴离子型金属氧化物溶液与胺化合物溶液混合，得到沉淀；再将所述沉淀干燥，得到层状金属氧化物/胺复合材料。

[权利要求 6] 根据权利要求5所述层状金属氧化物/胺复合材料的制备方法，其特征在于，阴离子型金属氧化物溶液与胺化合物溶液都为水溶液；其中阴离子型金属氧化物水溶液中，阴离子型金属氧化物的浓度为1～8mg/mL；胺化合物水溶液中，胺化合物的体积浓度为0.1～10%。

[权利要求 7] 一种金属离子电池正极，其特征在于，包括集流体以及位于集流体上的正极材料；所述正极材料包括权利要求1所述层状金属氧化物/胺复合材料、导电剂、粘接剂。

[权利要求 8] 一种金属离子电池，其特征在于，包括权利要求7所述金属离子电池正极、电解液、隔膜、负极。

[权利要求 9] 胺化合物在制备权利要求1所述层状金属氧化物/胺复合材料中的应用。

[权利要求 10] 权利要求1所述层状金属氧化物/胺复合材料在制备金属离子电池中的应用。

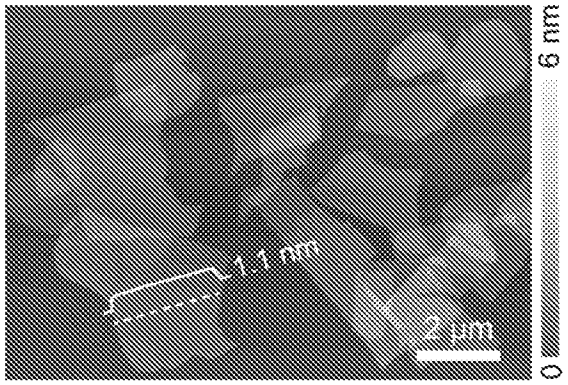

6 nm
0
1.1 nm
2 nm

图 1

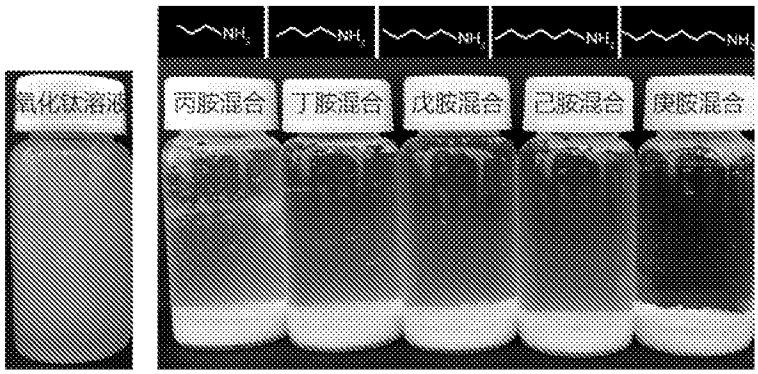

氧化钛溶液
丙胺混合
丁胺混合
戊胺混合
己胺混合
庚胺混合

图 2

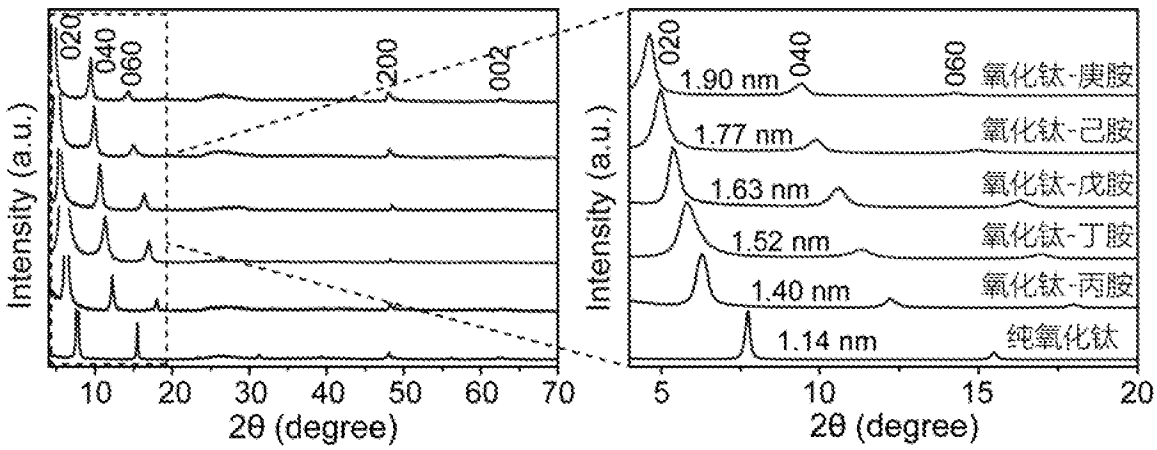

020
040
060
200
002
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70
2θ (degree)
1.90 nm
1.77 nm
1.63 nm
1.52 nm
1.40 nm
1.14 nm
氧化钛-庚胺
氧化钛-己胺
氧化钛-戊胺
氧化钛-丁胺
氧化钛-丙胺
纯氧化钛
5 10 15 20

图 3

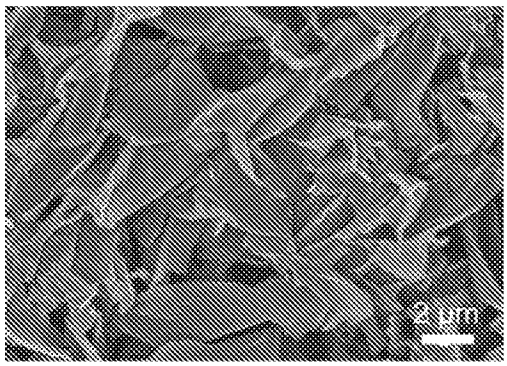

2 nm

图 4

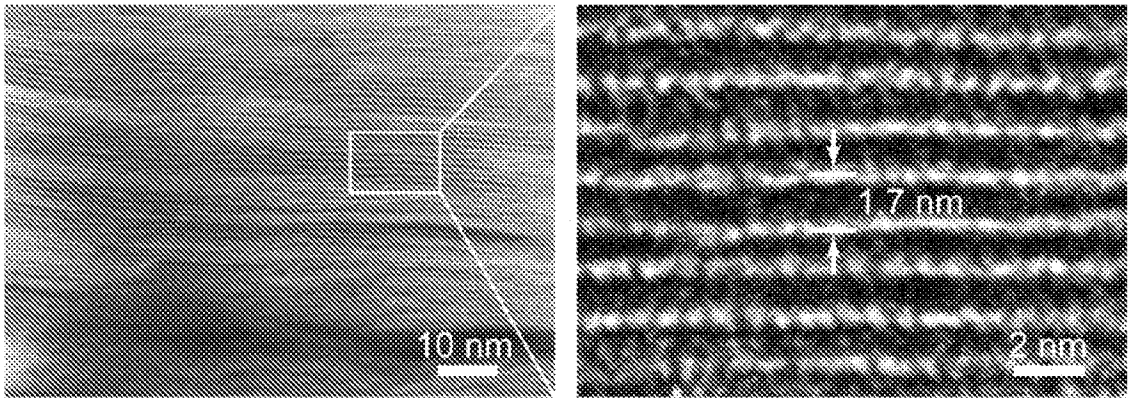

10 nm
1.7 nm
2 nm

图 5

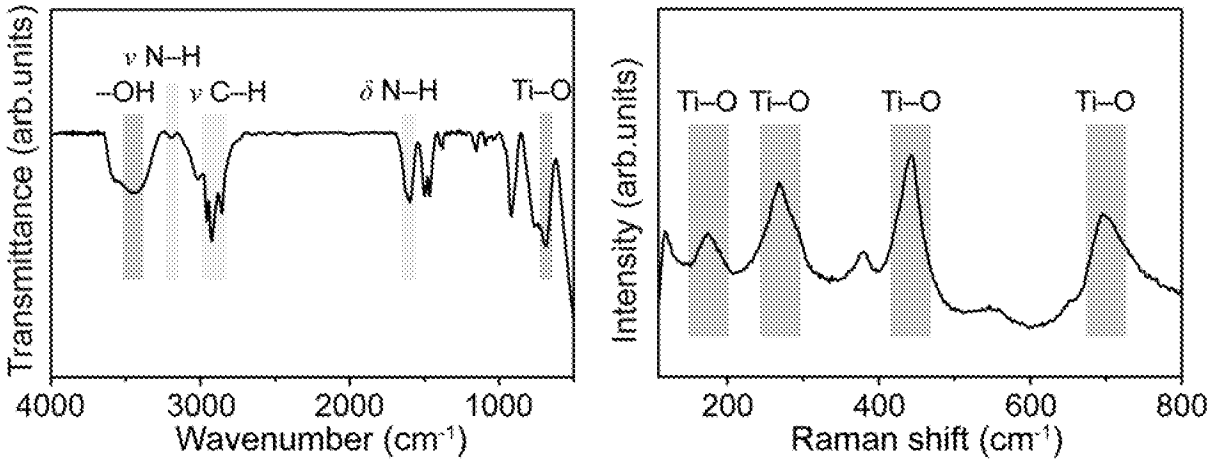

Transmittance (arb.units)
ν N–H
–OH
ν C–H
δ N–H
Ti–O
4000
3000
2000
1000
Wavenumber (cm-1)
Intensity (arb.units)
Ti–O
Ti–O
Ti–O
Ti–O
200
400
600
800
Raman shift (cm-1)

图 6

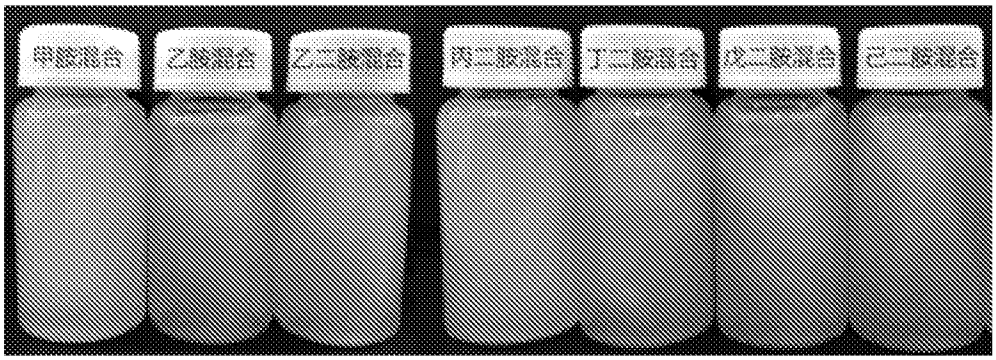

甲胺混合
乙胺混合
乙二胺混合
丙二胺混合
丁二胺混合
戊二胺混合
己二胺混合

图 7

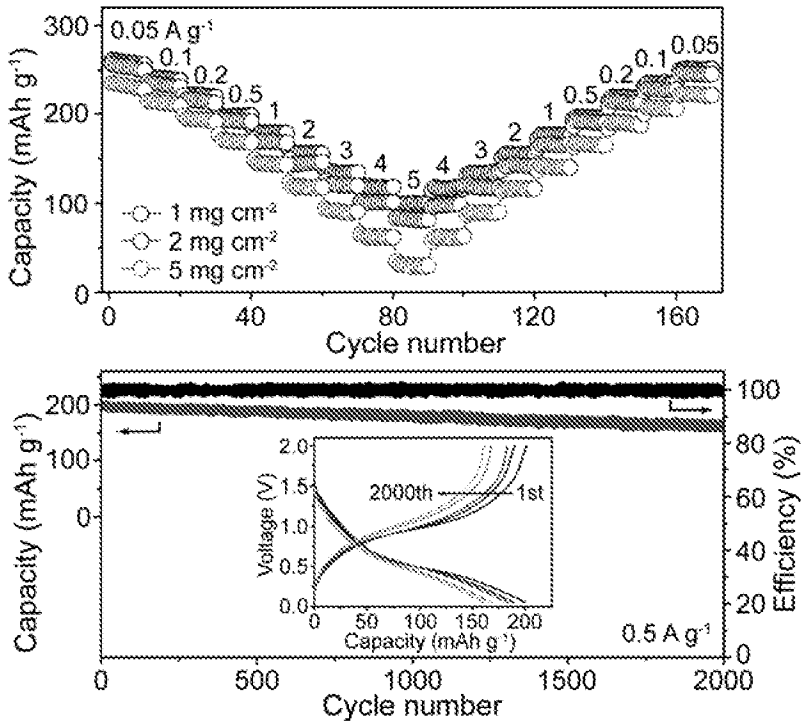

0.05 A g-1
0.1
0.2
0.5
1
2
3
4
5
4
3
2
1
0.5
0.2
0.1
0.05
1 mg cm-2
2 mg cm-2
5 mg cm-2
Capacity (mAh g-1)
Cycle number
2000th
1st
Voltage (V)
Capacity (mAh g-1)
0.5 A g-1
Efficiency (%)

图 8

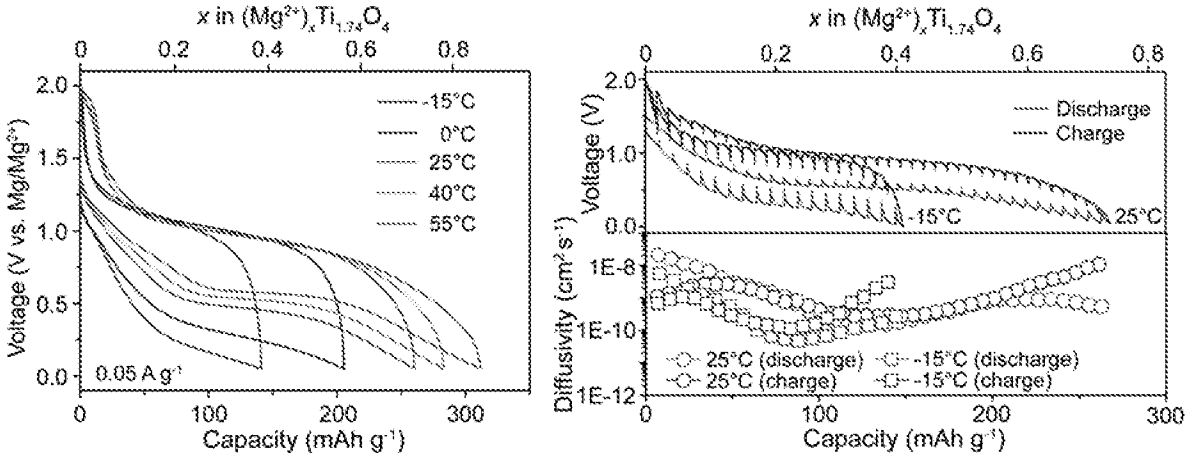

x in (Mg2+)xTi1.74O4
-15°C
0°C
25°C
40°C
55°C
Voltage (V vs. Mg/Mg2+)
0.05 A g-1
Capacity (mAh g-1)
Discharge
Charge
Voltage (V)
-15°C
25°C
Diffusivity (cm2 s-1)
25°C (discharge)
25°C (charge)
-15°C (discharge)
-15°C (charge)

图 9

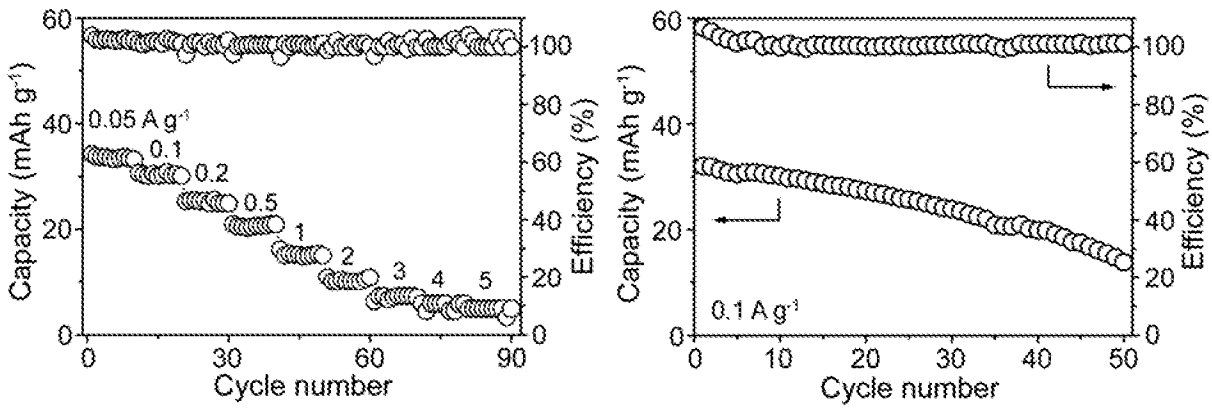

0.05 A g-1
0.1
0.2
0.5
1
2
3
4
5
Capacity (mAh g-1)
Efficiency (%)
Cycle number
0.1 A g-1

图 10

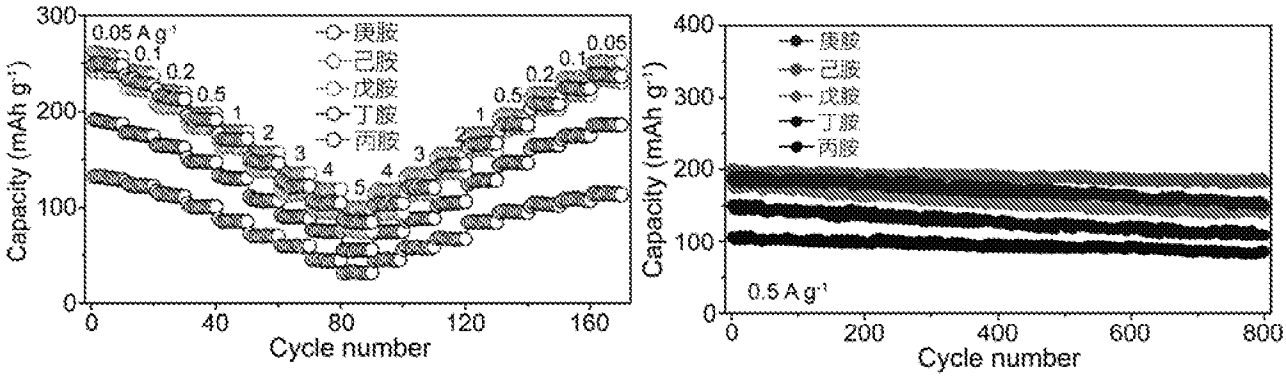

Capacity (mAh g-1)
Cycle number
0.05 A g-1
0.1
0.2
0.5
1
2
3
4
5
己胺
戊胺
丁胺
丙胺
0.5 A g-1

图 11

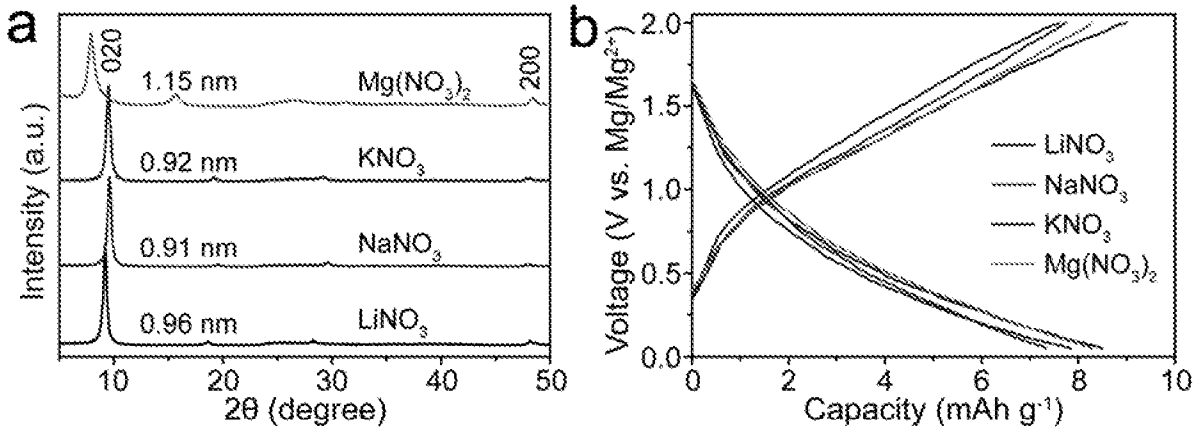

a
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
020
200
1.15 nm
Mg(NO3)2
0.92 nm
KNO3
0.91 nm
NaNO3
0.96 nm
LiNO3
b
Voltage (V vs. Mg/Mg2+)
Capacity (mAh g-1)
LiNO3
NaNO3
KNO3
Mg(NO3)2

图 12

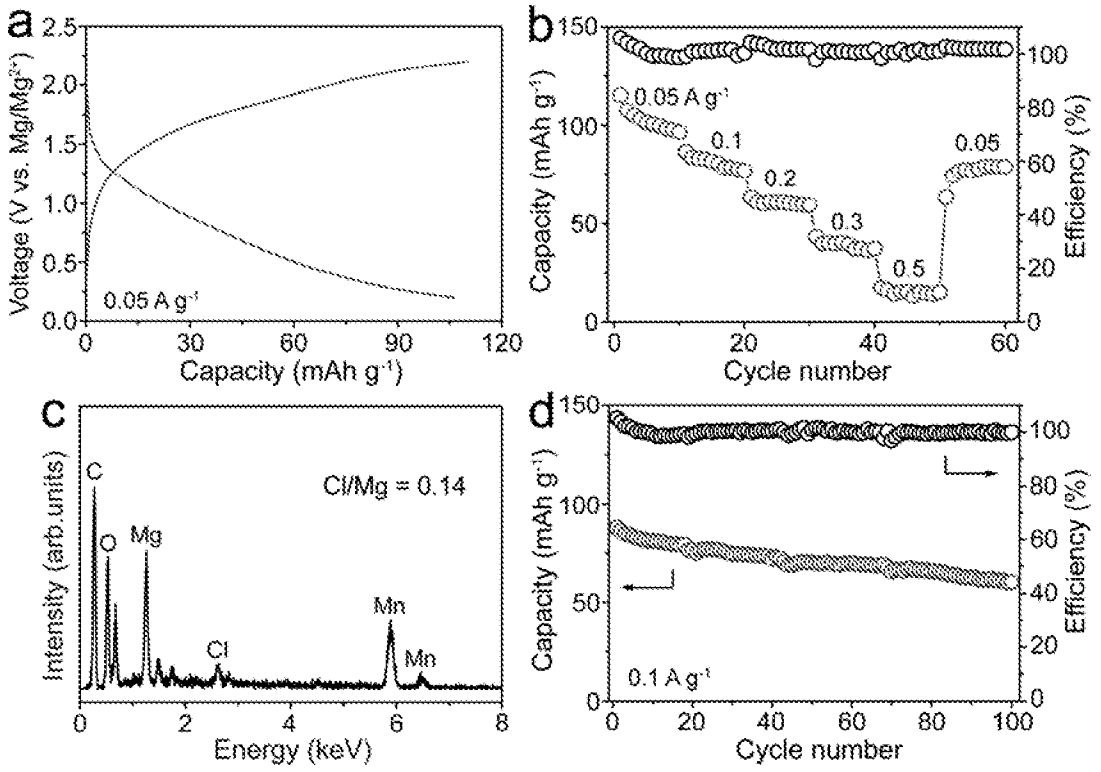

a
Voltage (V vs. Mg/Mg2+)
Capacity (mAh g-1)
0.05 A g-1
b
Capacity (mAh g-1)
Efficiency (%)
Cycle number
0.05 A g-1
0.1
0.2
0.3
0.5
0.05
c
Intensity (arb.units)
Energy (keV)
Cl/Mg = 0.14
C
O
Mg
Cl
Mn
Mn
d
Capacity (mAh g-1)
Efficiency (%)
Cycle number
0.1 A g-1

图 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/102446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82Y 40/00(2011.01)i; C01G 23/047(2006.01)i; H01M 10/058(2010.01)i; C01G 39/02(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)

B82Y; C01G; 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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 电池, 正极, 阴极, 胺, 铵, 插层, 剥离, 层状, 氧化钛, 氧化锰, 氧化铌, 氧化钼, 氧化钽, 氧化钨, batter+, cell?, cathode?, positive, electrode?, amine?, ammonium, intercalat+, peel+, exfoliat+, layer+, titanium, manganese, niobium, molybdenum, tantalum, tungsten, oxide, dioxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113690416 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 23 November 2021 (2021-11-23) description, paragraphs 4-14	1-10
X	XIONG, Pan et al. "Redox Active Cation Intercalation/Deintercalation in Two-Dimensional Layered MnO2 Nanostructures for High-Rate Electrochemical Energy Storage" *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, 20 January 2017 (2017-01-20), pp. 6282-6291	1-2, 5-10
Y	XIONG, Pan et al. "Redox Active Cation Intercalation/Deintercalation in Two-Dimensional Layered MnO2 Nanostructures for High-Rate Electrochemical Energy Storage" *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, 20 January 2017 (2017-01-20), pp. 6282-6291	3-4
X	GENG, Fengxia et al. "Gigantic Swelling of Inorganic Layered Materials: A Bridge to Molecularly Thin Two-Dimensional Nanosheets" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 136, No. 14, 17 March 2014 (2014-03-17), pp. 5491-5500	1-6, 9
Y	CN 102153142 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY) 17 August 2011 (2011-08-17) description, paragraphs 4-11	3-4

☑ 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
14 September 2022	**28 September 2022**
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101318702 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY) 10 December 2008 (2008-12-10) description, page 2, paragraph 1-page 3, paragraph 1	3-4
A	CN 111348676 A (XIAMEN INSTITUTE OF RARE-EARTH MATERIALS) 30 June 2020 (2020-06-30) entire document	1-10
A	CN 104538669 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 22 April 2015 (2015-04-22) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/102446

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 113690416 A	23 November 2021	None	
CN 102153142 A	17 August 2011	None	
CN 101318702 A	10 December 2008	None	
CN 111348676 A	30 June 2020	None	
CN 104538669 A	22 April 2015	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/102446

A. 主题的分类

B82Y 40/00(2011.01)i; C01G 23/047(2006.01)i; H01M 10/058(2010.01)i; C01G 39/02(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)

B82Y; C01G; 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））

WPI,EPODOC,CNPAT,CNKI：电池，正极，阴极，胺，铵，插层，剥离，层状，氧化钛，氧化锰，氧化铌，氧化钼，氧化钽，氧化钨，batter+, cell?, cathode?, positive, electrode?, amine?, ammonium, intercalat+, peel+, exfoliat+, layer+, titanium, manganese, niobium, molybdenum, tantalum, tungsten, oxide, dioxide

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 113690416 A (苏州大学) 2021年11月23日 (2021-11-23) 说明书第4-14段	1-10
X	Pan Xiong 等. "Redox Active Cation Intercalation/Deintercalation in Two-Dimensional Layered MnO2 Nanostructures for High-Rate Electrochemical Energy Storage" ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017年1月20日 (2017-01-20), 第6282-6291页	1-2、5-10
Y	Pan Xiong 等. "Redox Active Cation Intercalation/Deintercalation in Two-Dimensional Layered MnO2 Nanostructures for High-Rate Electrochemical Energy Storage" ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017年1月20日 (2017-01-20), 第6282-6291页	3-4
X	Fengxia Geng 等. "Gigantic Swelling of Inorganic Layered Materials: A Bridge to Molecularly Thin Two-Dimensional Nanosheets" J. Am. Chem. Soc., 第136卷，第14期，2014年3月17日 (2014-03-17), 第5491-5500页	1-6、9

☑ 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
2022年9月14日	2022年9月28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 郭翠霞 电话号码 86-(10)-53961288

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 102153142 A (郑州大学) 2011年8月17日 (2011 - 08 - 17) 说明书第4-11段	3-4
Y	CN 101318702 A (郑州大学) 2008年12月10日 (2008 - 12 - 10) 说明书第2页第1段-第3页第1段	3-4
A	CN 111348676 A (厦门稀土材料研究所) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 全文	1-10
A	CN 104538669 A (上海交通大学) 2015年4月22日 (2015 - 04 - 22) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/102446

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 113690416 A	2021年11月23日	无	
CN 102153142 A	2011年8月17日	无	
CN 101318702 A	2008年12月10日	无	
CN 111348676 A	2020年6月30日	无	
CN 104538669 A	2015年4月22日	无	