

(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 2020/147295 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/098259
- (22) 国际申请日: 2019 年 7 月 30 日 (30.07.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910034809.9 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

俞程(CHEN, Yucheng); 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)。 张弛(ZHANG,
Chi); 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
(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)。

(54) **Title:** SE-DOPED MXENE BATTERY CATHODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种 Se 掺杂 MXene 电池负极材料及其制备方法和应用

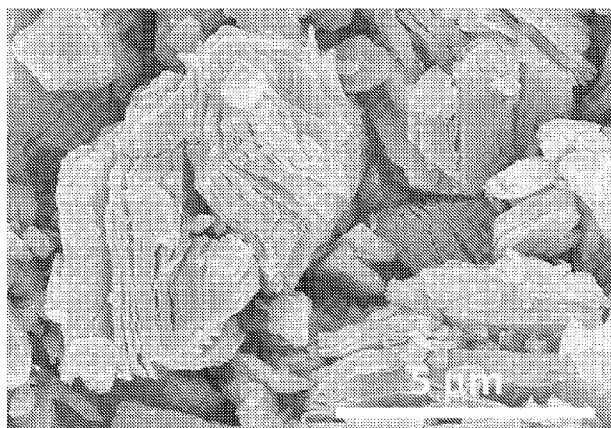


图 2

(57) **Abstract:** A Se-doped MXene battery cathode material and a preparation method thereof, comprising the following steps: (1) placing MXene and an organic Se source into two ends of a quartz boat, respectively, at a mass ratio of 1:1-5; (2) placing the quartz boat into a tube furnace, placing the organic Se source upstream in the tube furnace, introducing a protective gas, heating to 300-1100°C at a heating rate of 4-6°C/min, a reaction time being 2-10 h, holding temperature for 2-6 h, then naturally cooling to room temperature; (3) cleaning with a cleaning agent then centrifuging the sample obtained in step (2), and vacuum drying for 10-24 h, obtaining a Se-doped MXene battery cathode material. A potassium ion battery cathode thus prepared not only has good electrical conductivity, but also has relatively high specific capacity and stable charge-discharge cycle characteristics.



WO 2020/147295 A1

(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Se掺杂MXene电池负极材料及其制备方法, 包括以下步骤: (1)将MXene和有机Se源按照质量比为1:1~5分别放置于石英舟的两端; (2)将石英舟放于管式炉中, 其中, 将有机Se源放置于管式炉的上游, 通入保护气体, 以4~6℃/min的升温速度加热至300-1100℃, 反应时间为2-10h, 保温2-6h, 然后自然冷却到室温; (3)将步骤(2)所制样品用清洗剂进行洗涤后离心, 真空干燥10-24h, 得到所述Se掺杂MXene电池负极材料。制备得到的钾离子电池负极, 不但具有良好的导电性能, 还具有较高的比容量及稳定的充放电循环特性。

一种 Se 掺杂 MXene 电池负极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 Se 掺杂 MXene 电池负极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

近年来，人类过度使用化石能源引起的能源与环境危机严重影响了人类社会的可持续发展，为此，研究开发新型可再生清洁能源已经成为目前的研究重点。

目前，锂离子电池作为一种二次电池储能系统已经在电动汽车和便携电子设备等领域取得了巨大的成功。目前来讲，限制锂离子电池技术持续发展的主要因素是锂资源在地壳中的储量较少且分布不均，随着锂离子电池用量不断增加，锂资源的价格也节节攀升，这势必会限制其在大型电能储存系统中的应用。因此，从现实角度及长远考虑，相对廉价的钾离子电池逐渐引起了研究人员的关注。

因为钾在自然界中储量丰富（钾元素在地壳中丰度为 2.47%），成本低廉，氧化还原电位较负（ K^+/K ，-2.936 V 相对于标准氢电极电位），能量密度高，较长的循环使用寿命及良好的倍率性能等方面的优势，基于以上优点，对钾离子电池研究越来越受到人们的关注。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。

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 Se 掺杂 MXene 电池负极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 Se 掺杂 MXene 电池负极材料。本发明的另一目的在于提供上述 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法。进一步的，本发明提供一种 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的应用，将所述 Se 掺杂 MXene 电池负极材料用作钾离子电池负极。

本发明采用以下技术方案：

一种 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，所述制备方法为热处理法，包括以下步骤：

（1）将 MXene 和有机 Se 源按照质量比为 1：（1~5），可选 1：（2~4），例如 1：3，

分别放置于石英舟的两端；

(2) 将石英舟放于管式炉中，其中，将盛放有机 Se 源的一端放置于管式炉的上游，通入保护气体，以 4~6 °C/min 的升温速度加热至 300-1100 °C（例如 400 °C、500 °C、600 °C、700 °C、800 °C、900 °C、1000 °C），反应时间为 2-10 h（例如 2、3、4、5、6、7、8、9、10 h），保温 2-6 h（例如 2、3、4、5、6 h），然后自然冷却到室温；

(3) 将步骤 (2) 所制样品用清洗剂进行洗涤后离心，真空干燥 10-24 h，得到所述 Se 掺杂 MXene 电池负极材料。

进一步地，所述有机 Se 源为二苄基二硒醚、苯硒酚、二甲基硒中的至少一种，优选二苄基二硒醚，更优选质量比为 (3~5) : 1 的二苄基二硒醚和二甲基硒。

进一步地，所述 MXene 为 $Ti_3C_2T_x$ 、 $Mo_3C_2T_x$ 、 $V_3C_2T_x$ 、 $Ti_3N_2T_x$ 、 $Mo_3N_2T_x$ 、 $V_3N_2T_x$ 中的一种或多种，可选 $Mo_3N_2T_x$ ，可选 $V_3C_2T_x$ ，可选 $Ti_3N_2T_x$ ，优选质量比为 7~9: 1 的 $Ti_3C_2T_x$ 和 $Mo_3C_2T_x$ ，可选 $Ti_3C_2T_x$ 、 $Mo_3C_2T_x$ 和 $V_3C_2T_x$ （例如质量比为 4~9: 1: 1）， T_x 为表面官能团-O、-F 或-OH。

进一步地，所述清洗剂为水、乙醇中的至少一种。优选地，步骤 (2) 所制样品用去离子水和无水乙醇各清洗 2-6 次，也可以用去离子水和无水乙醇交替清洗，优选 3-4 次。

进一步地，所述 Se 掺杂 MXene 电池负极材料中 Se 掺杂量为 1-10 wt%（例如 2、3、4、5、6、7、8、9、10 wt%）。

进一步地，所述保护气体为 N_2 或 Ar，气体流速为 150-300 ml/min，例如 160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300 ml/min。

进一步地，步骤 (2) 中加热温度为 300-500 °C，反应时间为 2-5 h，保温 2-4 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，步骤 (3) 中真空干燥的温度为 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 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法制备得到的 Se 掺杂 MXene 电池负极材料。

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

MXene 材料作为一种新型二维层状材料，MXene 具有导电性好、比表面积高等优点，目前，MXene 作为超级电容器或锂离子电池的电极材料，受到广泛的关注与研究，然而，MXene 材料由于层间距小，表面吸附 -F/-OH 等基团，不利于电子或离子在 MXene 材料中快速迁移。通过 Se 掺杂后，MXene 中部分 C、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，使其倍率性、循环稳定性、比容量等进一步提高，将该复合材

料应用于钾离子电池负极材料，可以构建高性能、高安全、低成本的钾离子电池。

本发明的有益效果：

(1) 本发明制备的钾离子电池负极，不但具有良好的导电性能，还具有较高的比容量及稳定的充放电循环特性；

(2) 本发明的制备方法简单、生产效率高、原料成本低，适用于钾离子电池的大规模开发和应用。

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 Se 掺杂 MXene 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 Se 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 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，本实施例中采用热处理的方法将 MXene 和二苄基二硒醚按照质量比为 1: 1 为原料，制备 Se 掺杂 MXene 材料，包括以下步骤：

(1) 将 50 mg MXene 材料 ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 和 50 mg 二苄基二硒醚分别放置于石英舟的两端；

(2) 将石英舟放于管式炉中，其中，二苄基二硒醚放置于管式炉的上游，通入高纯度 Ar 气，流速为 150 ml/min，加热温度为 300 °C，加热速率为 5 °C/min，反应时间为 2 h，并在此温度下保温 2 h，之后自然冷却到室温；

(3) 将步骤 (2) 所制样品用去离子水和无水乙醇各清洗 3 次，离心后，在 60 °C 真空下干燥 10 h，最终制得 Se 掺杂 MXene 材料。

(4) 钾离子电池负极制备：将 (3) 所得的 Se 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，制成钾离子电池负极片。

本实施例 Se 掺杂后的 MXene 比表面积为 208.5 m^2/g ，层间距为 0.73 nm，硒原子含量为 1%，远大于未掺杂 MXene 的比表面积 (61.9 m^2/g)、层间距 (0.57 nm)；图 4 所示掺杂的 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 234 mAh/g，是图 3 所示未掺杂 MXene 钾离子电池负极 (121.7 mAh/g) 的 1.9 倍，且本实施例 Se 掺杂 MXene 电池负极材料具有非常稳定的充放电循环特性。

实施例 2

一种 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，本实施例中采用热处理的方法将 MXene 和二苄基二硒醚按照质量比为 1: 3 为原料，包括以下步骤：

(1) 将 100 mg MXene 材料 ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 和 300 mg 二苄基二硒醚分别放置于石英舟的两端；

(2) 将石英舟放于管式炉中，其中，二苄基二硒醚放置于管式炉的上游，通入高纯度 Ar 气，气体流速为 200 ml/min，加热温度为 700 °C，加热速率为 5 °C/min，反应时间为 6 h，并在此温度下保温 4 h，之后自然冷却到室温；

(3) 将步骤 (2) 所制样品用去离子水 and 无水乙醇各清洗 3 次，离心后，在 60 °C 真空下干燥 18 h，最终制得 Se 掺杂 MXene 材料。

(4) 钾离子电池负极制备：将 (3) 所得的 Se 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 Se 掺杂后的 MXene 比表面积为 341.7 m²/g，层间距为 0.79 nm，硒原子含量为 7%，远大于未掺杂 MXene 的比表面积 (61.9 m²/g)、层间距 (0.57 nm)；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 328 mAh/g，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极 (121.7 mAh/g) 的 2.7 倍，且本实施例 Se 掺杂 MXene 电池负极材料具有非常稳定的充放电循环特性。

实施例 3

一种 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，本实施例中采用热处理的方法将 MXene 和二苄基二硒醚按照质量比为 1: 5 为原料，包括以下步骤：

(1) 将 200 mg MXene 材料 ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 和 1000 mg 二苄基二硒醚分别放置于石英舟的两端；

(2) 将石英舟放于管式炉中，其中，二苄基二硒醚放置于管式炉的上游，通入高纯度 Ar 气，气体流速为 300 ml/min，加热温度为 1100 °C，加热速率为 5 °C/min，反应时间为 10 h，并在此温度下保温 6 h，之后自然冷却到室温；

(3) 将步骤 (2) 所制样品用去离子水 and 无水乙醇各清洗 3 次，离心后，在 60 °C 真空下干燥 24 h，最终制得 Se 掺杂 MXene 材料。

(4) 钾离子电池负极制备：将 (3) 所得的 Se 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 Se 掺杂后的 MXene 比表面积为 $291.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，层间距为 0.80 nm ，硒原子含量为 9%，远大于未掺杂 MXene 的比表面积 ($61.9 \text{ m}^2/\text{g}$)、层间距 (0.57 nm)；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 279 mAh/g ，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极 (121.7 mAh/g) 的 2.3 倍，且本实施例 Se 掺杂 MXene 电池负极材料具有非常稳定的充放电循环特性。

实施例 4

一种 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，本实施例中采用热处理的方法将 MXene 和二苄基二硒醚按照质量比为 1: 2 为原料，包括以下步骤：

(1) 将 100 mg MXene 材料 ($90 \text{ mg Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $10 \text{ mg Mo}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 和 200 mg 二苄基二硒醚分别放置于石英舟的两端；

(2) 将石英舟放于管式炉中，其中，二苄基二硒醚放置于管式炉的上游，通入高纯度 Ar 气，气体流速为 180 ml/min ，加热温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ，加热速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ，反应时间为 4 h ，并在此温度下保温 2 h ，之后自然冷却到室温；

(3) 将步骤 (2) 所制样品用去离子水和无水乙醇各清洗 3 次，离心后，在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空下干燥 12 h ，最终制得 Se 掺杂 MXene 材料。

(4) 钾离子电池负极制备：将 (3) 所得的 Se 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 Se 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 363 mAh/g ，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极 (121.7 mAh/g) 的 3.0 倍，且本实施例 Se 掺杂 MXene 电池负极材料具有非常稳定的充放电循环特性。

实施例 5

一种 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，本实施例中采用热处理的方法将 MXene 和有机 Se 源按照质量比为 1: 4 为原料，包括以下步骤：

(1) 将 100 mg MXene 材料 ($\text{V}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 和有机 Se 源 (300 mg 二苄基二硒醚和 100 mg 二甲基硒混合均匀) 分别放置于石英舟的两端；

(2) 将石英舟放于管式炉中，其中，有机 Se 源放置于管式炉的上游，通入高纯度 Ar 气，气体流速为 230 ml/min ，加热温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ，加热速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ，反应时间为 3 h ，并在此温度下保温 2 h ，之后自然冷却到室温；

(3) 将步骤 (2) 所制样品用去离子水和无水乙醇各清洗 3 次，离心后，在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空下干燥 10 h ，最终制得 Se 掺杂 MXene 材料。

(4) 钾离子电池负极制备：将(3)所得的 Se 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 406 mAh/g，是未掺杂 MXene 钾离子电池负极（121.7 mAh/g）的 3.34 倍，且本实施例 Se 掺杂 MXene 电池负极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	61.9	0.57	0	121.7
实施例 1	硒掺杂 MXene	208.5	0.73	1	234
对比例 2	无机硒源掺杂 MXene	151.9	0.65	0.3	181
实施例 2	硒掺杂 MXene	341.7	0.79	7	328
实施例 3	硒掺杂 MXene	291.3	0.80	9	279
实施例 4	硒掺杂 MXene	371.2	0.77	6	363
实施例 5	硒掺杂 MXene	408.5	0.79	8	406

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 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将 MXene 和有机 Se 源按照质量比为 1: 1~5 分别放置于石英舟的两端；

(2) 将石英舟放于管式炉中，其中，将放有有机 Se 源的一端放置于管式炉的上游，通入保护气体，以 4~6 °C/min 的升温速度加热至 300-1100 °C，反应时间为 2-10 h，保温 2-6 h，然后自然冷却到室温；

(3) 将步骤 (2) 所得样品用清洗剂进行洗涤后离心，真空干燥 10-24 h，得到所述 Se 掺杂 MXene 电池负极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，其特征在于，所述有机 Se 源为二苊基二硒醚、苯硒酚、二甲基硒中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，其特征在于，所述 MXene 为 $Ti_3C_2T_x$ 、 $Mo_3C_2T_x$ 、 $V_3C_2T_x$ 、 $Ti_3N_2T_x$ 、 $Mo_3N_2T_x$ 、 $V_3N_2T_x$ 中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述的 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，其特征在于，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 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，其特征在于，所述 Se 掺杂 MXene 电池负极材料中 Se 掺杂量为 1-10 wt%。

6. 根据权利要求 1 所述的 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，其特征在于，所述保护气体为 N_2 或 Ar，气体流速为 150-300 ml/min。

7. 根据权利要求 1 所述的 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中加热温度为 300-500 °C，反应时间为 2-5 h，保温 2-4 h。

8. 根据权利要求 1 所述的 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的制备方法，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，真空度为不超过 133 Pa。

9. 一种 Se 掺杂 MXene 电池负极材料，其特征在于，所述 Se 掺杂 MXene 电池负极材料由权利要求 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 Se 掺杂 MXene 电池负极材料的应用，其特征在于，将所述 Se 掺杂 MXene 电池负极材料用于钾离子电池负极。

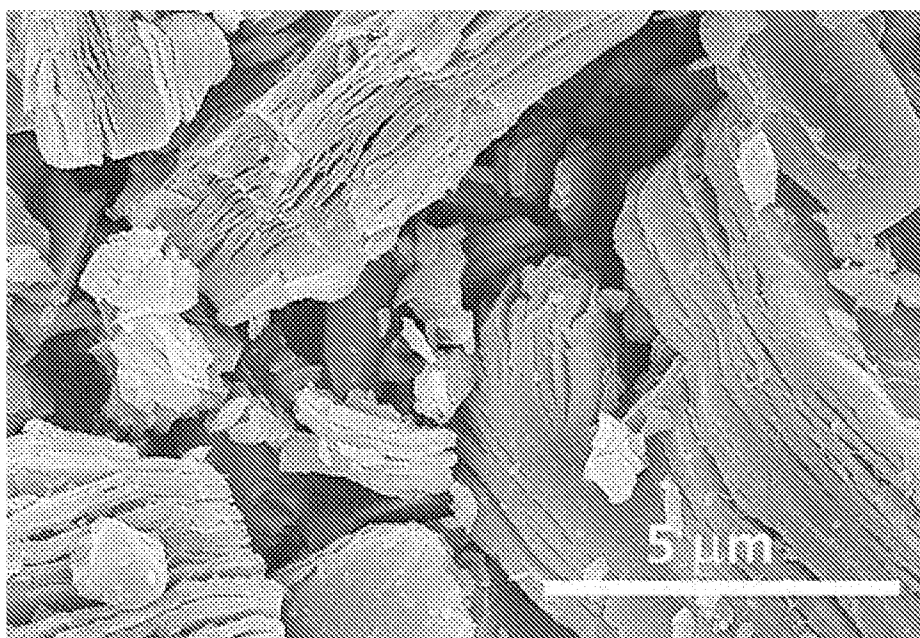


图 1

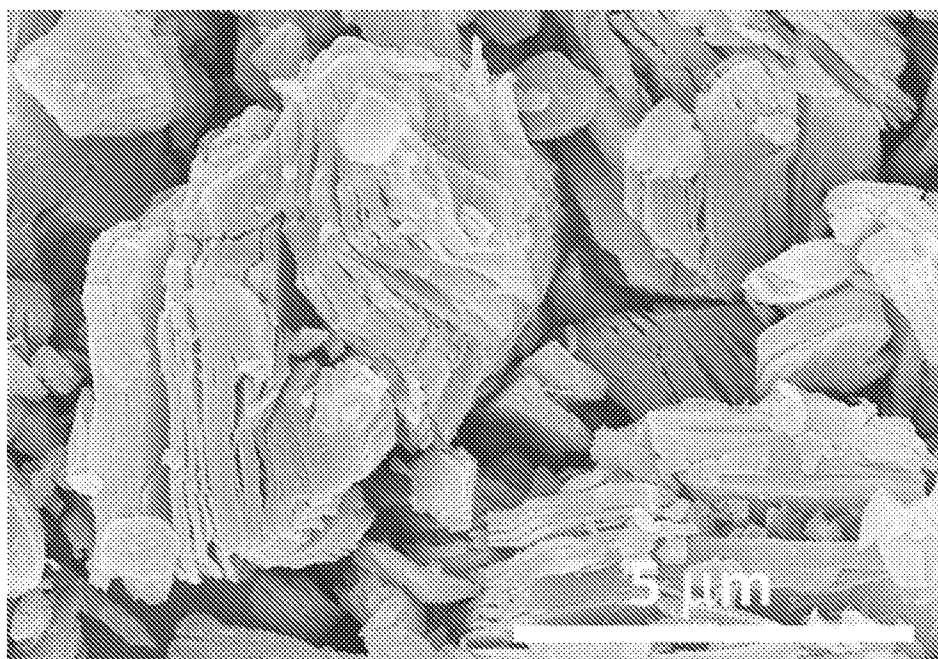


图 2

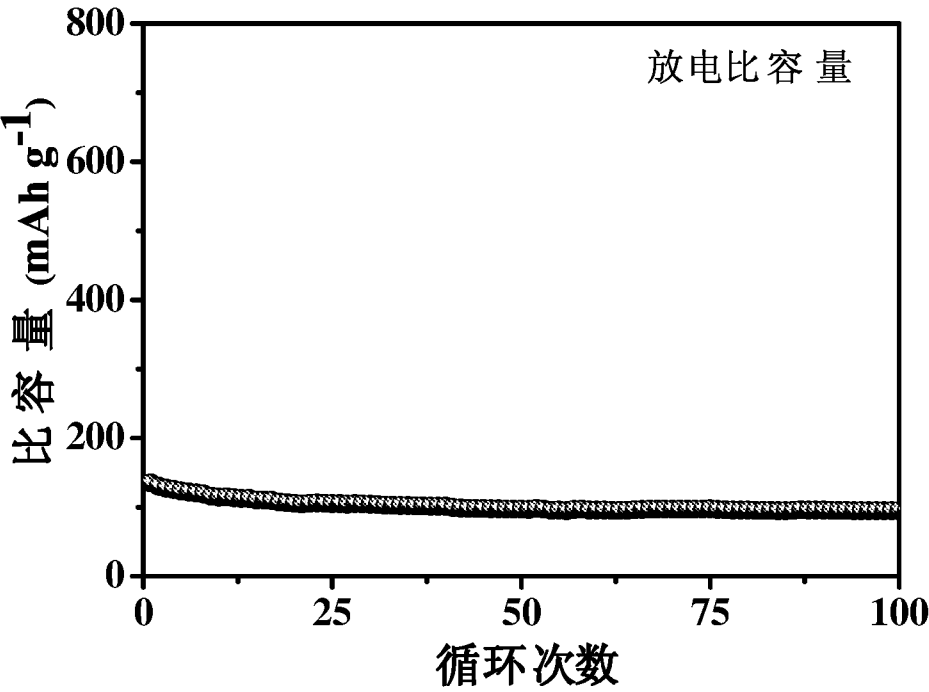


图 3

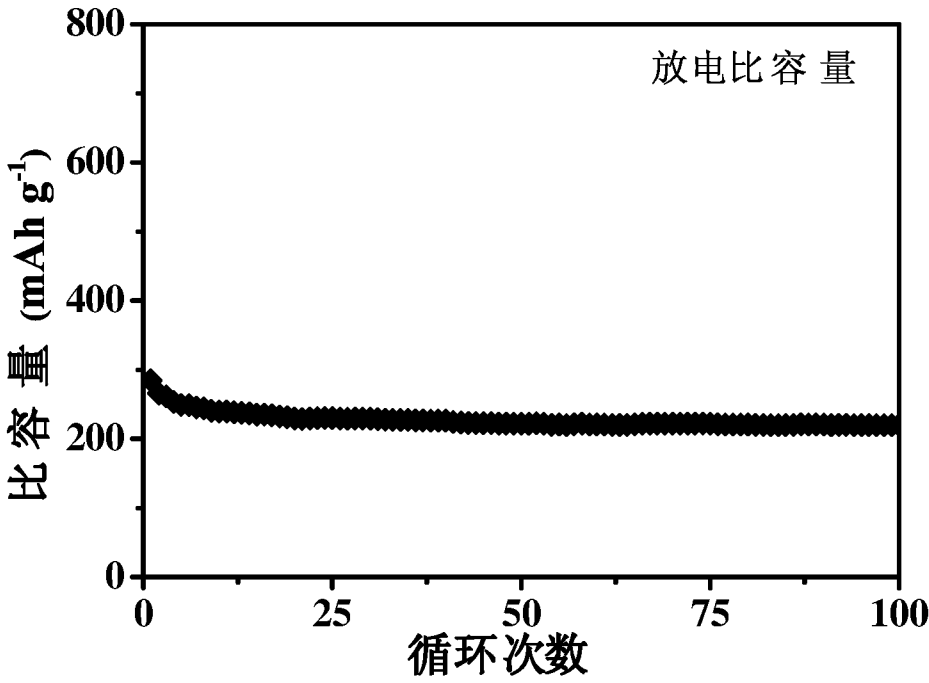


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/098259

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.
X	CN 107170587 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM-BEIJING) 15 September 2017 (2017-09-15) description, paragraphs [0004]-[0035] and [0082]	1-10
PX	CN 109817921 A (WUYI UNIVERSITY) 28 May 2019 (2019-05-28) claims 1-10	1-10
PX	CN 109786743 A (WUYI UNIVERSITY) 21 May 2019 (2019-05-21) claims 1-10	1-10
A	CN 106025200 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 12 October 2016 (2016-10-12) entire document	1-10
A	CN 108831760 A (WUHAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 16 November 2018 (2018-11-16) entire document	1-10
A	KR 20170106860 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 22 September 2017 (2017-09-22) entire document	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

09 September 2019

Date of mailing of the international search report

28 October 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/098259

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	107170587	A	15 September 2017	None	
CN	109817921	A	28 May 2019	None	
CN	109786743	A	21 May 2019	None	
CN	106025200	A	12 October 2016	CN 106025200	B 30 July 2019
CN	108831760	A	16 November 2018	None	
KR	20170106860	A	22 September 2017	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/098259

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, EPDOC, 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
X	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 109817921 A (五邑大学) 2019年 5月 28日 (2019 - 05 - 28) 权利要求1-10	1-10
PX	CN 109786743 A (五邑大学) 2019年 5月 21日 (2019 - 05 - 21) 权利要求1-10	1-10
A	CN 106025200 A (浙江大学) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 全文	1-10
A	CN 108831760 A (武汉工程大学) 2018年 11月 16日 (2018 - 11 - 16) 全文	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 10月 28日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
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		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/CN2019/098259

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	107170587	A	2017年 9月 15日	无	
CN	109817921	A	2019年 5月 28日	无	
CN	109786743	A	2019年 5月 21日	无	
CN	106025200	A	2016年 10月 12日	CN 106025200 B	2019年 7月 30日
CN	108831760	A	2018年 11月 16日	无	
KR	20170106860	A	2017年 9月 22日	无	