

(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
2025 年 6 月 5 日 (05.06.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/112780 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 27/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/117569
- (22) 国际申请日: 2024 年 9 月 6 日 (06.09.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202311644359.8 2023 年 11 月 30 日 (30.11.2023) CN
- (71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。上海交通大学 (**SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中国上海市闵行区东川路 800 号 200240 (CN)。
- (72) 发明人: 吴凯 (**WU, Kai**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。张继君 (**ZHANG, Jijun**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港

路 2 号 352100 (CN)。杨志 (**YANG, Zhi**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。王少飞 (**WANG, Shaofei**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。全文静 (**QUAN, Wenjing**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。曾敏 (**ZENG, Min**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。杨建华 (**YANG, Jianhua**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。胡南滔 (**HU, Nantao**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。

- (74) 代理人: 深圳市威世博知识产权代理事务所 (普通合伙) (**CHINA WISPRO INTELLECTUAL PROPERTY LLP**); 中国广东省深圳市南山区高新区粤兴三道 8 号中国地质大学产学研基地中地大楼 A209 518057 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

(54) **Title:** BATTERY, GAS SENSING MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, SENSOR AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 电池、气体传感材料及其制备方法、传感器和用电设备

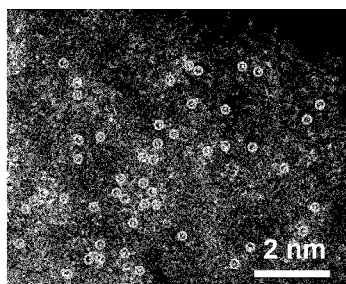


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed in the present application are a battery, a gas sensing material and a preparation method therefor, a sensor and an electric device. The battery comprises a gas sensor, which comprises a gas sensing material, wherein the gas sensing material comprises an M/MXene composite material, the M/MXene composite material comprising a metal (M) monoatom and an MXene material, and/or comprising a metal (M) cluster and an MXene material. The gas sensing material provided by the present application can achieve the detection of a target gas in an oxygen-free or low-oxygen environment and the detection of gas production within a battery. Furthermore, the sensitivity and selectivity of gas detection can be improved, the response and recovery speeds can be increased, and the detection limit of a gas can be reduced.

(57) 摘要: 本申请公开了一种电池、气体传感材料及其制备方法、传感器和用电设备。其中, 电池包括气体传感器, 气体传感器包括气体传感材料, 气体传感材料包括 M/MXene 复合材料, M/MXene 复合材料包括金属(M)单原子和 MXene 材料; 和/或 M/MXene 复合材料中包括金属(M)团簇和 MXene 材料。本申请所提供的气体传感材料能够实现在无氧或低氧环境中对目标气体的检测, 可以实现对电池内部产气的检测。进一步地, 能够提高气体检测的灵敏度和选择性, 加快响应和恢复速度, 降低气体的检出限。

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, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

说明书

发明名称: 电池、气体传感材料及其制备方法、传感器和用电设备

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求享有于2023年11月30日提交的名称为“气体传感材料及其制备方法、传感器、电池和用电设备”的中国专利申请202311644359.8的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

[0003] 本申请涉及新能源技术领域，特别是涉及电池、气体传感材料及其制备方法、传感器和用电设备。

背景技术

[0004] 随着全球能源和环境问题不断加剧，新能源作为可持续发展领域之一，正快速发展。电池作为新的能源方式应用越来越广泛。其中，电池产气问题一直备受关注。电池所产生的气体易引起爆炸、火灾等安全问题。通过检测电池内的气体情况，能够及时预警。现有气体传感器的传感原理一般需要氧气，限制了其在无氧条件下检测气体的应用。但是电池单体内大多为无氧或低氧环境，因此，急需开发能够在非氧条件下进行气体响应的新材料和传感器。上述的陈述仅用于提供与本申请有关的背景技术信息，而不必然地构成现有技术。

[0005] 发明内容

[0006] 本申请主要解决的技术问题是提供一种电池、气体传感材料及其制备方法、传感器和用电设备，能够实现在无氧或低氧环境下进行气体检测，从而实现对电池内部产气的检测。

[0007] 为解决上述技术问题，本申请采用的一个技术方案是：提供一种电池，电池包括气体传感器，气体传感器包括气体传感材料，气体传感材料包括M/MXene复合材料，复合材料中包括金属(M)单原子和MXene材料，或者说M/MXene复合材料中金属M以单原子的形式与MXene材料复合；和/或M/MXene复合材料中包括金属(M)团簇和MXene材料，或者说M/MXene复合材料中金属M以团簇的形式与MXene材料复合。这种气体传感材料是一种化学电阻传感材料，依靠气体传

感材料吸脱附气体时电导率的变化来实现检测目的，使得气体传感材料能够在无氧或低氧环境下进行气体检测，从而实现电池内部产气的检测。

[0008] 进一步地，由于金属M电子结构的可调性和活性位点的暴露，因此能够作为与气体分子结合的反应中心，加快气体分子与M/MXene复合材料之间的电荷转移速率，增加气固表面反应的活性位点，使得气体传感材料的响应灵敏度提高，检出限降低，选择性增强，响应恢复迅速。

[0009] 在一实施方式中，M/MXene复合材料中包括金属(M)氮碳化合物，所述金属氮碳化合物负载于MXene材料的表面，或者说M/MXene复合材料中金属M以金属氮碳化合物的形式负载于MXene材料的表面。通过这种设置，金属M能够与载体(MXene)之间形成强相互作用，因此金属M能够稳定固定在MXene材料的表面，形成稳定的M/MXene复合材料。

[0010] 在一实施方式中，金属氮碳化合物中每个金属原子M分别与四个氮原子键合。通过这种设置，金属氮碳化合物具有类贵金属的电子结构特征，能够与MXene形成界面限域结构，通过电子溢出效应增强传感性能，使得复合材料具有更高活性的传感性能，灵敏度高，选择性好，且制备过程简单。

[0011] 在一实施方式中，所述金属氮碳化合物中包括石墨结构，键合有金属原子的氮原子嵌合在石墨层中，并与所述石墨层的碳原子键合，所述石墨结合在所述MXene材料表面。或者说金属氮碳化合物中碳原子以石墨的形式存在，键合有金属原子的氮原子嵌合在石墨层中，并与石墨层的碳原子键合，石墨结合在MXene材料表面。通过以石墨层作为碳材料载体，能够为金属基团提供连接骨架，使得金属基团能够完成负载，石墨层的多级孔结构也能为气体分子提供更多的结合位点，增加气体结合反应发生的场所。

[0012] 在一实施方式中，金属氮碳化合物中掺杂有X元素，X包括硫、磷、硼中的一种或多种。由于掺杂元素电负性差异，通过掺杂可以调节气体传感材料的电导率和气体吸附特性。

[0013] 在一实施方式中，金属氮碳化合物中每个金属原子M分别与四个氮原子键合，所掺杂的X元素替换与金属原子M键合的四个氮原子中的一个或多个。通过这种

设置，能够优化中心金属原子的结构，从而提高传感器的灵敏度、选择性和稳定性。

[0014] 在一实施方式中，M/MXene复合材料中所述金属(M)单原子嵌入MXene材料的结构中；或者说M/MXene复合材料中金属M以单原子的形式嵌入MXene材料的结构中。通过这种设置，金属M以单原子的状态钉扎在MXene的缺陷位点，有利于金属以单原子的状态存在，不易团聚，使活性位点存在于原子级，可以发挥量子效应，具备高灵敏，高选择性的特征。

[0015] 在一实施方式中，金属M包括Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Zn、Cr、Pd、Pt、Au、Ag、Ir、Ru中的一种或多种。通过选择不同的金属M，能够调控气体传感的响应灵敏度和选择性。

[0016] 在一实施方式中，金属M包括Fe、Co、Ni中的一种或多种。通过选择不同的金属M，能够调控气体传感的响应灵敏度和选择性。

[0017] 在一实施方式中，M/MXene复合材料中金属单原子的尺寸小于1nm；和/或M/MXene复合材料中金属团簇的尺寸为1–50nm。

[0018] 通过设置金属单原子和金属团簇的尺寸在纳米尺度范围内，有利于增加吸附位点，提高吸附位点活性，提高与气体分子结合的效率，提高气体传感材料的灵敏度。

[0019] 在一实施方式中，M/MXene复合材料中金属单原子的尺寸小于0.5nm；和/或M/MXene复合材料中金属团簇的尺寸为10–30nm。通过设置金属单原子和金属团簇的尺寸在纳米尺度范围内，有利于增加吸附位点，提高吸附位点活性，提高与气体分子结合的效率，提高气体传感材料的灵敏度。

[0020] 在一实施方式中，基于M/MXene复合材料的总原子个数，金属M元素的原子含量(at%)小于或等于15%。通过对M元素的原子含量进行选择，可以对气体传感材料的灵敏度和选择性进行调整，根据不同的应用场景，以灵敏度优先或者以选择性优先，在二者之间进行权衡，以满足特定应用的要求。

[0021] 在一实施方式中，基于M/MXene复合材料的总原子个数，金属M元素的原子含量(at%)小于或等于 10%。通过对M元素的原子含量进行选择，可以对气体

传感材料的灵敏度和选择性进行调整，根据不同的应用场景，以灵敏度优先或者以选择性优先，在二者之间进行权衡，以满足特定应用的要求。

[0022] 在一实施方式中，基于M/MXene复合材料的总原子个数，M元素的原子含量(at%)小于或等于5%。通过对M元素的原子含量进行选择，可以对气体传感材料的灵敏度和选择性进行调整，根据不同的应用场景，以灵敏度优先或者以选择性优先，在二者之间进行权衡，以满足特定应用的要求。

[0023] 在一实施方式中，MXene材料包括 $M'_{n+1}X'_nT_x$ ，其中M'为早期过渡金属元素，X'_n为碳或氮元素，T_x为OH⁻、O²⁻、F⁻基团中的任一种。通过选用MXene材料作为复合材料的基材，能够为金属M提供广阔的结合位点，同时MXene材料的大量表面官能团能够为气体吸附和表面反应提供丰富的活性位点。

[0024] 在一实施方式中，气体传感材料的响应气体包括CO、NO₂、NO、H₂、CH₄、H₂S、乙烯、乙烷、挥发性有机化合物、挥发性电解液中的一种或多种。通过响应上述气体，使得气体传感材料能够适应性地满足不同的气体检测需求，从而扩大了气体传感材料的应用范围。

[0025] 在一实施方式中，挥发性有机化合物包括甲醇、甲醛、甲苯、苯乙烯、苯酚、苯中的任一种。通过响应上述气体，使得气体传感材料能够适应性地满足不同的气体检测需求，从而扩大了气体传感材料的应用范围。

[0026] 在一实施方式中，挥发性电解液包括聚醚类电解液、聚酯类电解液中的任一种。通过响应上述气体，使得气体传感材料能够适应性地满足不同的气体检测需求，从而扩大了气体传感材料的应用范围。

[0027] 在一实施方式中，气体传感材料在-55℃至65℃范围内对气体有传感响应。在此情况下，气体传感材料能够适应大多数电池的工作温度，减少由于环境温度引起的气体传感材料失效的问题，有利于气体传感材料适应不同的工作环境。

[0028] 为解决上述技术问题，本申请采用的另一个技术方案是：提供一种气体传感材料，包括M/MXene复合材料，复合材料中包括金属(M)单原子和MXene材料，或者说M/MXene复合材料中金属M以单原子的形式与MXene材料复合；和/或M/MXene复合材料中包括金属(M)团簇和MXene材料，或者说M/MXene复合材料中金属M以团簇的形式与MXene材料复合。这种气体传感材料是一种化学电

阻传感材料，依靠气体传感材料吸脱附气体时电导率的变化来实现检测目的，使得气体传感材料能够在无氧或低氧环境下进行气体检测，从而实现电池内部产气的检测。

[0029] 为解决上述技术问题，本申请采用的另一个技术方案是：提供一种气体传感材料的制备方法，包括：提供MXene与金属有机配合物的复合物，金属有机配合物为金属M与有机配体的配合物；对复合物进行煅烧，得到M/MXene复合材料，M/MXene复合材料中金属M以单原子的形式与MXene材料复合；和/或M/MXene复合材料中金属M以团簇的形式与MXene材料复合。通过上述方法所制备的气体传感材料，能够在无氧或低氧环境下进行气体检测。

[0030] 在一实施方式中，对复合物进行煅烧包括：煅烧的温度为700–1000℃；和/或煅烧的时间为1–4h。在该温度和时间范围内，金属有机配合物中的有机物成分可以发生热解炭化形成具有石墨相结构的多孔碳，同时金属有机配合物骨架中的部分金属离子在高温下挥发，形成缺陷和活性位点。

[0031] 在一实施方式中，对复合物进行煅烧包括：在保护气体氛围下对复合物进行煅烧，保护气体包括氩气、氢气、氮气中的一种或多种。通过在煅烧步骤中引入保护气体，有利于减少反应过程中的氧化反应，有利于保护材料表面活性位点的活性，提高产品质量。

[0032] 在一实施方式中，在掺杂气体氛围下对复合物进行煅烧，掺杂气体包括氨气、硫化氢中的一种或多种。在给反应提供保护的同时还可以引入掺杂元素，以此来优化气体传感材料的传感性能，增强气体传感材料对不同应用需求的适应性。

[0033] 在一实施方式中，提供MXene与金属有机配合物的复合物包括：将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合，搅拌反应，得到复合物。通过上述反应，制备得到了MXene与金属有机配合物的复合物，这是M/MXene复合材料的前驱体，是最终得到M/MXene复合材料的前提。

[0034] 在一实施方式中，将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合包括：将MXene溶液滴加入处于搅拌状态的金属有机配合物溶液中；MXene溶液的滴加速度为1–20秒/滴。搅拌状态有利于MXene溶液与金属有机配合物溶液充分接触，加快反

应速率；通过控制滴加速度，能够调整反应局部溶液浓度，有利于形成分散良好，粒径均匀的晶体。

[0035] 在一实施方式中，将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合之前包括：将金属有机配合物与表面活性剂结合；和/或将MXene材料与表面活性剂结合。通过在金属有机配合物或MXene中结合表面活性剂，有利于改善金属有机配合物和MXene之间的界面亲和性，促进更有效的反应；此外，有利于金属有机配合物和MXene在溶液中的均匀分散，从而有利于反应的均匀性和稳定性。

[0036] 在一实施方式中，表面活性剂包括十六烷基三甲基溴化铵。通过采用十六烷基三甲基溴化铵作为表面活性剂，有利于金属有机配合物和MXene的结合，同时十六烷基三甲基溴化铵的正离子部分能和MXene上的负电荷官能团(如-OH、-F)和金属有机配合物表面的负电荷相互吸引，从而有利于提高连接的稳定性。

[0037] 在一实施方式中，将金属有机配合物与表面活性剂结合包括：提供金属有机配合物前驱体和十六烷基三甲基溴化铵；将金属有机配合物前驱体和十六烷基三甲基溴化铵混合反应，得到结合有十六烷基三甲基溴化铵的金属有机配合物。十六烷基三甲基溴化铵的正离子部分可以与金属有机配合物的表面负电荷相互吸引，形成吸附层，十六烷基三甲基溴化铵的疏水烷基链可以与金属有机配合物的疏水区域相互作用，从而进一步稳定吸附层；这种结合方式可以帮助分散和稳定金属有机配合物，并调控其性质。

[0038] 在一实施方式中，对金属有机配合物进行掺杂改性包括：提供金属有机配合物前驱体和掺杂前驱体；将金属有机配合物前驱体和掺杂前驱体混合反应，得到掺杂改性的金属有机配合物。通过这种设置，能够有效实现掺杂目的，实现多种元素的掺杂，进而目的性地对气体传感材料进行改性，拓宽气体传感材料的应用范围。

[0039] 为解决上述技术问题，本申请采用的另一个技术方案是：提供一种气体传感器，该气体传感器包括上述任一项的气体传感材料；或包括上述任一项方法制得的气体传感材料。通过上述设置，能够在无氧或低氧环境下进行气体检测。

[0040] 为解决上述技术问题，本申请采用的另一个技术方案是：提供一种用电设备，包括上述电池。用电设备至少具有与电池相同的优势。

[0041] 上述说明仅是本申请技术方案的概述，为了能够更清楚了解本申请的技术手段，而可依照说明书的内容予以实施，并且为了让本申请的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂，以下特举本申请的具体实施方式。

附图说明

[0042] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，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它的附图。

[0043] 图1为根据一个或多个实施例的气体传感材料的高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像；

[0044] 图2为根据一个或多个实施例的气体传感材料的透射电子显微镜(TEM)图像；

[0045] 图3为根据一个或多个实施例的气体传感材料的高角环形暗场扫描透射电子显微镜的能谱图(HAADF-STEM EDS)图像；

[0046] 图4为根据一个或多个实施例的气体传感材料的同步辐射X射线吸收谱(XAFS)图；

[0047] 图5为根据一个或多个实施例的气体传感材料的同步辐射X射线吸收谱(XAFS)；

[0048] 图6为根据一个或多个实施例的气体传感材料的同步辐射X射线吸收谱(XAFS)图；

[0049] 图7为根据一个或多个实施例的气体传感材料的X射线衍射图像(XRD)；

[0050] 图8为根据一个或多个实施例的气体传感材料制备的反应示意图；

[0051] 图9为根据一个或多个实施例的气体传感性能测试的示意图；

[0052] 图10为根据一个或多个实施例的气体传感材料Ni/MXene的气体响应示意图；

[0053] 图11为根据一个或多个实施例的气体传感材料Ni/MXene的气体响应示意图；

[0054] 图12为根据一个或多个实施例的气体传感材料Ni/MXene的气体响应示意图；

[0055] 图13为根据一个或多个实施例的气体传感材料Ni/MXene的气体响应示意图；

[0056] 图14为根据一个或多个实施例的气体传感材料Fe/MXene的气体响应示意图；

[0057] 图15为根据一个或多个实施例的气体传感材料Co/MXene的气体响应示意图；

[0058] 图16为根据一个或多个实施例的气体传感材料Ni/MXene的气体响应示意图；

[0059] 图17根据一个或多个实施例的电池的分解结构示意图；

[0060] 图18为根据一个或多个实施例的电池单体的分解结构示意图；

[0061] 图19为根据一个或多个实施例的车辆的结构示意图。

[0062] 附图中：

[0063] 1000、车辆；300、马达；200、控制器；100、电池；10、箱体；11、第一部分；12、第二部分；20、电池单体；21、端盖；21a、电极端子；22、壳体；23、电极组件。

具体实施方式

[0064] 为使本申请的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下将结合附图对本申请技术方案的实施例进行详细的描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本申请的技术方案，因此只作为示例，而不能以此来限制本申请的保护范围。

[0065] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同；本文中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本申请；本申请的说明书和权利要求书及上述附图说明中的术语“包括”和“具有”以及它们的任何变形，意图在于覆盖不排斥他的包含。

[0066] 在本申请实施例的描述中，技术术语“第一”“第二”等仅用于区别不同对象，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量、特定顺序或主次关系。在本申请实施例的描述中，术语“多个”指的是两个以上(包括两个)，同理，“多组”指的是两组以上(包括两组)，“多片”指的是两片以上(包括两片)，除非另有明确具体的限定。

[0067] 在本文中提及“实施例”意味着，结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本申请的至少一个实施例中。在说明书中的各个位置出现该短语并不一定均是指相同的实施例，也不是与其它实施例互斥的独立的或备选的实施例。本领域技术人员显式地和隐式地理解的是，本文所描述的实施例可以与其它实施例相结合。

- [0068] 在本申请实施例的描述中，术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如A和/或B，可以表示：单独存在A，同时存在A和B，单独存在B这三种情况。另外，本文中字符“/”，一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。
- [0069] 本文中以范围格式呈现量、比率和其它数值。应理解，此类范围格式是用于便利及简洁起见，且应灵活地理解，不仅包含明确地指定为范围限制的数值，而且包含涵盖于所述范围内的所有个别数值或子范围，如同明确地指定每一数值及子范围一般。
- [0070] 如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，还可以并列进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)，还可以是步骤(a)和(b)同时并行。例如，所提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。
- [0071] 电池在新能源领域的应用非常广泛，主要包括电动汽车、储能系统和可再生能源。在电动汽车领域，锂离子电池是主流技术，其高能量密度、长寿命和快速充电特性使电动汽车实现了更长的续航里程和更高的性能。在储能系统方面，电池被广泛用于大规模和分布式能源存储，它们可以平衡电网负载、储存太阳能和风能等可再生能源，并在高峰期释放储存的能量。此外，小型充电式电池还在可穿戴设备、无人机和智能家居等应用中得到广泛采用。电池技术的发展致力于提高能量密度、延长寿命、降低成本，并关注环境友好性。随着对清洁能源和可持续发展的需求不断增长，电池在新能源领域的应用将继续扩大，并推动能源转型的进一步发展。
- [0072] 随着电池的充放电过程，一些副反应会产生气体，电池产生的气体若不及时排出，就会导致电池内压升高，超过正常水平。内压过高会对电池的性能及外观产生负面影响，例如，严重时对电池的性能及外观产生破坏性影响，如漏液、鼓包，电池内阻增大，放电时间及循环寿命变短等。此外，电池在使用过程中存在一些非正常操作，包括过充、过放、内部故障等，在这种情况下，电池内

部的化学反应可能不受控制，并伴随着气体的剧烈释放，甚至引发电池热失控。电池热失控是指由各种诱因引发的链式反应现象，热失控散发出的大量热量和有害气体会引起电池着火和爆炸。

[0073] 为了及时监测电池的产气，研究发现，可以在电池内部安装气体传感器。具体来说，电池工作或热失控时会产生特征气体，例如锂电池中的电解液成分碳酸乙烯酯，在正极侧发生氧化分解会产生一氧化碳和二氧化碳，在负极侧发生还原反应会产生一氧化碳和甲烷，通过对超过浓度阈值的特征气体进行检测并及时发出警报，能够在电池内压超过正常水平初期采取措施，减少安全事故的发生。然而，现有的气体传感器在电池产气检测方面存在缺陷，例如电化学型传感器，由于其工作原理是基于可逆的氧化-还原反应，因此必须在有氧环境下使用，而在电池气体检测的实际场景中，电池内部一般为无氧或低氧，限制这种气体传感器的应用；又比如红外型传感器，它的工作过程不依赖氧气，但是对低浓度气体的检测灵敏度有待提高。

[0074] 基于以上考虑，为了解决电池中产气监测依赖氧气以及低浓度气体检测灵敏低的问题，本申请设计了一种气体传感材料，通过将金属元素M以单原子或者团簇的形式与MXene材料复合，制备得到M/MXene复合材料，这种气体传感材料是一种化学电阻传感材料，依靠气体传感材料吸脱附气体相互作用时电导率的变化来实现检测目的，使得气体传感材料能够在无氧或低氧环境下响应包括一氧化碳(CO)、二氧化氮(NO₂)、一氧化氮(NO)、氢气(H₂)、甲烷(CH₄)、硫化氢(H₂S)、乙烯、乙烷、挥发性有机化合物、挥发性电解液中的一种或多种气体。

[0075] 根据本申请的一些实施例，本申请公开了一种电池，电池包括气体传感器，气体传感器包括气体传感材料，气体传感材料，该气体传感材料是一种M/MXene复合材料，M/MXene复合材料中金属M以单原子的形式与MXene材料复合；和/或金属M以团簇的形式与MXene材料复合。即可以是M/MXene复合材料中所有金属M都以单原子的形式存在，也可以是M/MXene复合材料中所有金属M都以团簇的形式存在，还可以是M/MXene复合材料中部分金属M以单原子的形式存在，部分金属M以团簇的形式存在。气体传感材料可以是上述多种M/MXene复合材料中的一种或多种混合。

- [0076] 其中，MXene材料包括 $M'_{n+1}X'_nT_x$ ，其中 M' 为早期过渡金属元素， X' 为碳或氮元素， T_x 为羟基(OH^-)、氧负离子(O^{2-})、氟离子(F^-)基团中的任一种。
- [0077] 其中， $n=1-3$ ，早期过渡金属元素包括钛(Ti)、锆(Zr)、钒(V)、钼(Mo)等， T_x 代表表面官能团。MXene材料是一类二维无机化合物，由几个原子层厚度的过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物构成。MXene通常以MAX相为前驱体，经过溶液或熔盐法选择性刻蚀A层元素制备而成，其中MAX相是一类三元层状化合物，MAX相中的M代表过渡金属元素，A代表铝(Al)、硅(Si)、锡(Sn)等IIIA或IVA族元素，X代表碳或氮。MXene因具有类石墨烯二维层状结构，因此表现出比表面积高、导电性优良、机械性能稳定等优点。MXene可以是 $Ti_3C_2T_x$ 、 Ti_2CT_x 、 Nb_2CT_x 、 Ti_3CNT_x 、 $TiVCT_x$ 等。
- [0078] 通过选用MXene材料作为复合材料的基材，能够利用MXene基体极高的比表面积和优异的导电性特征，以及MXene表面丰富的活性位点，为金属M提供广阔的结合位点；同时MXene材料的大量表面官能团能够为气体吸附和表面反应提供丰富的活性位点。
- [0079] 金属M以单原子的形式与MXene材料复合是指金属以单个原子的形式负载于载体(MXene)表面，或者以单个原子的形式钉扎嵌入载体(MXene)内部。可以通过与异原子键合方式联接在载体(MXene)表面，也可以是钉扎在载体(MXene)的缺陷位点。
- [0080] 请参阅图1，图1为根据一个或多个实施例的气体传感材料的高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像。图1中示出金属原子以单分散的状态存在，图中显示有明亮孤立的金属单原子点。该复合材料中，金属组分缩小到单原子尺度，金属单原子的尺寸可小于1nm；在一实施方式中，金属单原子的尺寸小于0.5nm。金属单原子具有原子利用率最大化和活性位点孤立的特点，能够增多吸附位点，增大吸附面积，进而提高气体响应敏感度、降低响应时间。进一步地，活性位点尺寸缩小到单原子尺寸，可以发挥量子效应，具备高灵敏，高选择性的特征。

- [0081] 原子团簇指的是由几个乃至上千个原子通过物理或化学结合方式组成的相对稳定的微观和亚微观聚集体。金属M以团簇的形式与MXene材料复合是指在复合材料中金属组分不一定是单原子分散，也可以是多个原子组成原子簇。
- [0082] 请参阅图2，图2为根据一个或多个实施例的气体传感材料的透射电子显微镜(TEM)图像，图2中示出多个金属原子以团簇状态存在，具体体现为图中圈出来的纳米簇。金属原子可以以多个簇群存在，多个原子团簇的大小各异，其尺寸可为1–50nm；例如，可以是2nm、5nm、8nm、10nm、20nm、30nm、50nm等。
- [0083] 在一实施方式中，M/MXene复合材料中金属团簇的尺寸为10–30nm；例如，可以是10nm、15nm、20nm、25nm、30nm等。
- [0084] 通过这种方式，使得金属原子团簇具有非常高的比表面积和表面能，使得表面原子具有很高的活性，因此化学性质极不稳定，很容易与其他原子结合，从而容易与气体分子结合，最终能够提高气体传感材料的灵敏度。同时，因为原子团簇，还能够提高复合材料中金属M的负载量。
- [0085] 通过将M/MXene复合材料作为气体传感材料，在M/MXene复合材料中金属M以单原子和/或团簇的形式与MXene材料复合，能够改善MXene材料的电化学性能，同时金属M电子结构的可调性和活性位点的暴露，能够作为与气体分子结合的反应中心，加快气体分子与M/MXene复合材料之间的电荷转移速率，增加气固表面反应的活性位点，使得气体传感材料的响应灵敏度提高，检出限降低，选择性增强，应用于电池，能够实现对电池内部产气的检测，提高电池的安全性能，延长电池的使用寿命。
- [0086] 根据本申请的一些实施例，M/MXene复合材料中金属M以单原子的形式嵌入MXene材料的结构中。具体地，可以是金属M以单原子的状态钉扎在MXene的缺陷位点。
- [0087] 其中，单原子由于较高的表面自由能，容易团聚。为了克服单原子团聚的倾向，可以通过在单原子与载体之间形成强的化学作用的方式来锚定单原子。一方面，可以利用缺陷工程在载体上制造缺陷，利用缺陷来固定金属单原子。这是因为与完整的碳晶格相比，本征缺陷，比如边缘位点和面内拓扑缺陷会通过

在费米能级附近形成更多的电子态而导致电荷局域化。因此，本征缺陷也被认为是一类重要的锚定位点来获得单原子材料。多原子空位捕获具备更大半径的过渡金属原子，并能够维持稳定。基于此，本申请的一实施方式中，可以在MXene上制造缺陷位点，然后与金属M复合，以使金属M以单原子的状态钉扎在MXene的缺陷位点。

[0088] 另一方面，可以利用掺杂的异质非金属原子来锚定金属单原子。异质非金属原子可以作为额外的配位位点来锚定单金属原子，以实现高负载量。金属化合物上的表面不饱和位点可以通过与原子间形成强的化合键来稳定原子，其中表面不饱和位点类型、数量、均匀性等影响金属单原子的负载量。锚定位点的不同特性直接影响单金属位点的电子结构，从而对单原子的气体响应性能产生影响。

[0089] 异质原子可以实现对活性金属中心位点的电子结构调控，同时也可明显改变载体的长程原子排布和电子结构。异质非金属原子可以是氧(O)、碳(C)、氮(N)、硫(S)、磷(P)等，其可以作为连接原子，与金属单原子形成化学键，形成稳定的金属单原子位点。基于此，本申请的一实施方式中，可以是金属原子通过与载体上的配位原子键合的方式连接在载体表面。根据本申请的一些实施例，M/MXene复合材料中金属M以金属氮碳化合物的形式负载于MXene材料的表面。

[0090] 请结合参阅图3和图4，图3为根据一个或多个实施例的气体传感材料的高角环形暗场扫描透射电子显微镜的能谱(HAADF-STEM EDS)图像。图4为根据一个或多个实施例的气体传感材料的同步辐射X射线吸收谱(XAFS)图。该实施方式中，以金属镍(Ni)与MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)的复合材料为例，利用JEOLARM 200F仪器，在200kV条件下拍摄能谱图。从图3所示的能谱图中可以看出，复合材料中包含有镍元素(Ni)、氮元素(N)、碳元素(C)和钛元素(Ti)，且镍元素(Ni)分布均匀。进一步地，在新加坡同步加速器光源(SSLS)的XAFCA光束线上以荧光模式进行了Ni K边缘的XAFS光谱采集，使用Ni箔(Ni foil)、氧化镍(NiO)、Ni纳米粒子(Ni NPs/N-C)、Ni-N-C参比(已知的金属M以金属氮碳化合物的形式形成的化合物)作为参考。其中，Ni箔(Ni foil)、Ni纳米粒子(Ni NPs/N-C)的参考例是为了提供Ni-Ni键吸收峰的参考，以证明复合材料中是否存在Ni-Ni键；氧化镍

(NiO)的参考例是为了提供Ni-O键吸收峰的参考，以证明复合材料中是否存在Ni-O键；Ni-N-C参比的参考例是为了提供Ni-N/C键吸收峰的参考，以证明复合材料中是否存在Ni-N/C键。从图4中可以看到，与Ni箔、氧化镍和Ni纳米粒子相比，在Ni-Ni键和Ni-O键的峰位置，Ni/MXene复合材料没有吸收峰，说明Ni/MXene复合材料中不存在Ni-Ni键，Ni以单原子形式存在；而与Ni-N-C相比，Ni/MXene复合材料在Ni-N键的峰位置有明显的吸收峰，说明Ni/MXene复合材料中Ni和N成键，形成有金属氮化物，下文用 MN_x 表示。

- [0091] 通过金属M与氮原子结合成键，金属M能够与载体之间形成强相互作用，因此金属M能够稳定固定在MXene材料的表面，形成稳定的M/MXene复合材料。
- [0092] 根据本申请的一些实施例，金属氮碳化合物中每个金属原子M分别与四个氮原子键合。
- [0093] 请结合参阅图3至图6，图5为根据一个或多个实施例的气体传感材料的同步辐射X射线吸收近边结构(XANES)谱图。从图5中可以看出Ni的价态在0至+2之间。说明形成了镍化合物，不是以团簇(0价)的形式存在，镍化合物中，镍原子会失去两个4s电子，形成 Ni^{2+} 离子，其电子结构为 $[Ar]3d^8$ 。图6为根据一个或多个实施例的气体传感材料的同步辐射X射线吸收谱(XAFS)图。从图6中的Ni和N成键的吸收峰，可以看出Ni与N的配位数为4，即每个金属原子M分别与四个氮原子键合，下文用 MN_4 表示。同时，根据图6中的化学结构对Ni-N-C/ $Ti_3C_2T_x$ 的XAFS谱图进行了理论拟合，而实际测试结果与理论拟合结果重合，证明了复合材料中Ni的构型如图6中的化学结构所示，每个Ni分别与四个单原子键合。不同原子数和配位结构环境能够诱导金属活性位点发生电子结构的改变，从而带来气体传感响应性和选择性上的差异。
- [0094] 该实施方式中，金属氮化合物(MN_4)具有类贵金属(Pd、Pt)的电子结构特征，通过类铂电子结构， MN_4 活性位点与基底MXene($Ti_3C_2T_x$)形成界面限域结构，进而在基底之间形成限域效应，同时具备化学敏化、电子敏化的传感机制，并通过电子溢出效应(spill-over effect)来增强传感性能。具体地，在电子溢出效应中，金属中心上的电子可以转移到吸附在表面上的分子上，使得复合材料具有更高活性的传感性能，灵敏度高，选择性好。

- [0095] 电子溢出效应的发生通常与金属中心的电子密度、气体分子的吸附方式以及金属-气体分子之间的相互作用有关。使得金属氮碳化合物具有高度可调控的电子结构，因此可以通过调整金属中心的电子密度和气体分子的吸附方式来优化调控气体传感性能，提高气体传感材料对响应气体的选择性和灵敏性。
- [0096] 根据本申请的一些实施例，金属氮碳化合物中碳原子以石墨的形式存在，键合有金属原子的氮原子嵌合在石墨层中，并与石墨层的碳原子键合，石墨结合在MXene材料表面。
- [0097] 请参阅图7，图7为根据一个或多个实施例的气体传感材料的X射线衍射图像(XRD)。该实施方式中，以金属镍(Ni)与MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)的复合材料为例，进行X射线衍射测试。使用N-C、Ni-N-C、Ni NPs/N-C为参考；其中，N-C是没有Ni掺杂的N-C材料，合成过程是ZIF-8材料直接煅烧得到的；Ni-N-C是镍氮原子氮碳化合物，合成过程是硝酸镍+ZIF-8煅烧得到的；Ni NPs/N-C是镍纳米颗粒/氮碳化合物，合成过程是硝酸镍+ZIF-8煅烧得到的，和Ni-N-C的区别是硝酸镍的比例不同。
- [0098] 从图7可以看出Ni/MXene复合材料的谱图中包括 $2\theta = 6.2^\circ$ 左右的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的特征衍射峰， $2\theta = 26.4^\circ$ 左右出现了石墨的特征衍射峰。
- [0099] 通过以石墨层作为碳材料载体，能够为 MN_4 基团提供连接骨架，使得 MN_4 基团能够完成负载，再通过石墨与MXene结合。进一步地，石墨层的多级孔结构也能为气体分子提供更多的结合位点，增加气体结合反应发生的场所。此外，石墨能够提升碳材料载体的体积密度、导电率、抗腐蚀性能及机械加工性能，从而使得气体传感材料的导电性能得到改善。
- [0100] 根据本申请的一些实施例，金属氮碳化合物中掺杂有X元素，X包括硫(S)、磷(P)、硼(B)中的一种或多种。
- [0101] 掺杂的X元素是非金属元素，并且该非金属元素能够与金属M和碳(C)原子配位成键，可以捕获原子级分散的金属位点，使其不容易失去或释放。硫、磷、硼等元素的电负性与碳和氮之间的电负性差异较大，这意味着它们的加入可以引入额外的电荷分布或极性性质，改变材料的电子结构，实现对单原子性能的修

饰，此外由于电负性的差异，可以调节材料的电导率和气体吸附特性，进而调整气体传感的响应性能。

[0102] 进一步地，金属氮碳化合物中每个金属原子M分别与四个氮原子键合，所掺杂的X元素替换与金属原子M键合的四个氮原子中的一个或多个。

[0103] 根据配体场理论，金属配合物的成键类似于离子晶体中正负离子的作用：一是金属与配体的作用为静电作用，配体视为点电荷；二是配体的作用是建立一个负电荷势场，在负电荷势场的微扰下，金属的d轨道发生能级分裂；三是金属的电子从低到高填充分裂后的d轨道，使总能量下降，产生附加成键效应。因此配体对它们所包围的中心金属原子M的电子d轨道有影响，金属原子与配体相互作用的强度决定了不同d轨道在水平上的升降，所以可以通过调节金属原子中心周围的配体来调控金属氮碳化合物材料的电子结构和气体传感性能。

[0104] 掺杂元素作为金属原子中心的配位原子取代了 MN_x 中部分或全部氮原子的位置，通过构建不同的配体类型，能够优化中心金属原子的结构，从而提高传感器的灵敏度、选择性和稳定性。

[0105] 根据本申请的一些实施例，金属M包括铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、钯(Pd)、铂(Pt)、金(Au)、银(Ag)、铱(Ir)、钌(Ru)中的一种或多种。

[0106] 在一实施方式中，金属M包括Fe、Co、Ni中的一种或多种。

[0107] 金属M的元素种类属于过渡金属元素，过渡金属元素具有特殊的电子结构，具有未充满的价层d轨道和较高的电荷/半径比，容易与配位体形成稳定的配位化合物。此外，不同的金属种类具有不同的电子结构，在与气体分子的结合上存在差异。

[0108] 其中，金属M以单原子或团簇的方式分散在复合材料中，金属单原子及其局部配位环境构成金属单原子位。每个金属单原子的活性位未必完全等同，载体表面的不均匀性等会导致单原子周围的配位环境不均一和本征活性的差异。原子分散的金属及其邻近的配位环境在确定活性、选择性和稳定性方面起着至关重要的作用。可以通过选择不同的金属元素来调控气体传感的响应灵敏度和选择性。

- [0109] 在一实施方式中，一种复合材料中可以同时含有多个不同种类的金属原子，例如同时含有Fe和Ni等。不同的金属可以分别以单原子或团簇的方式分散在载体上；也可以形成单原子合金，单原子合金中的非金属载体被金属支撑所取代，活性金属单原子以金属-金属键的形式与金属支撑相互作用。
- [0110] 根据本申请的一些实施例，基于M/MXene复合材料的总原子个数，M元素的原子含量(at%)小于或等于15%。例如可以是1%、2%、5%、8%、10%、12%、15%等，或者是上述任意两个数值组成的范围，可以是1%-2%、2%-5%、5%-8%、8%-10%、10%-12%、12%-15%等。
- [0111] 在一实施方式中，M元素的原子含量(at%)小于或等于10%。例如可以是1%、2%、5%、8%、10%等，或者是上述任意两个数值组成的范围，例如可以是1%-2%、2%-5%、5%-8%、8%-10%等。
- [0112] 在一实施方式中，M元素的原子含量(at%)小于或等于5%。例如可以是0.1%、1%、2%、5%等，或者是上述任意两个数值组成的范围，例如可以是0.1%-2%、1%-2%、2%-5%等。
- [0113] 元素的原子含量是指该元素的原子数目占材料总原子数目的百分比，M元素的原子含量是指M元素的原子数目占M/MXene复合材料总原子数目的百分比。M原子作为与气体分子结合的活性中心，增加M原子的含量可以增多活性吸附位点，从而增加传感器对目标气体的检测灵敏度。随着M原子含量的增加，更容易团聚成簇，反而可能会降低传感性能。
- [0114] 通过对M元素的原子含量进行选择，可以对气体传感材料的灵敏度和选择性进行调整，根据不同的应用场景，以灵敏度优先或者以选择性优先，在二者之间进行权衡，以满足特定应用的要求。
- [0115] 在本申请的一些实施例中，气体传感材料的响应气体包括CO、NO₂、NO、H₂、CH₄、H₂S、乙烯、乙烷、挥发性有机化合物、挥发性电解液中的任一种。
- [0116] 在一实施方式中，挥发性有机化合物包括甲醇、甲醛、甲苯、苯乙烯、苯酚、苯中的任一种。
- [0117] 在一实施方式中，挥发性电解液包括聚醚类电解液、聚酯类电解液中的任一种。

- [0118] 在电池的充放电的正常工作过程中以及电池热失控发生时，不同种类的电池会产生不同的气体，例如铅酸蓄电池会产生氢气，锂离子电池会产生一氧化碳、二氧化碳以及烃类气体包括甲烷、乙烷和乙烯等，钠离子电池也会产生氢气，锂硫电池则可能产生氢气和硫化氢气体。此外，挥发性电解液是一种电池或储能设备中常用的电解质，它具有较高的挥发性，通常是有机化合物，在电池故障的情况下，挥发性电解液有可能会发生挥发和热分解，产生包括一氧化碳、二氧化碳和一氧化氮在内的气体。本申请所提供的气体传感器可以适用于上述不同电池中实现不同气体的检测。
- [0119] 在本申请的一些实施例中，气体传感材料在 -55°C 至 65°C 范围内对气体有传感响应。这有利于气体传感材料适应不同的工作环境，减少由于温度引起的气体传感材料失效的问题，特别是该气体传感材料能够在较低的温度下依然对气体有传感响应，说明气体传感材料的活性较高，能够适应极寒条件下的工作环境，这对一些应用于特殊环境中的电池的安全性能有重要意义。
- [0120] 常规的锂离子电池工作温度在 -20°C 至 60°C 之间，不过一般低于 0°C 后锂电池性能就会下降，放电能力就会相应降低，所以锂离子电池性能完全的工作温度常见是 $0^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ ；铅酸电池通常在较宽的温度范围内工作，大致在 -20°C 至 50°C 之间；锂聚合物电池与锂离子电池相似，通常在 -20°C 至 60°C 之间工作。钠离子电池的典型工作温度范围大约在 -10°C 至 60°C 之间。锂硫电池典型工作温度范围通常在 -20°C 至 60°C 之间，与锂离子电池相似，锂硫电池的性能在极端温度条件下可能会受到限制。
- [0121] 而现有的其他气体传感材料，大多在 $80-90^{\circ}\text{C}$ 甚至更高的温度下才会有气体响应效果，并不能适用到电池体系中。而本申请所提供的气体传感材料，在低温下就有较好的响应效果，同时具有能够与大多数电池的工作温度相匹配的气体响应温度范围。
- [0122] 以上实施方式中，通过选用金属单原子或团簇与载体的复合物作为气体传感材料，能够实现在无氧或低氧环境下进行气体检测，且响应灵敏度高，检出限低，选择性强，响应恢复迅速。金属单原子或团簇与载体的复合物可以通过原子

层沉积、物理/化学气相沉积等物理方法制备；也可以通过共沉积、裂解法等化学方法制备。

[0123] 本申请的一些实施例中，还提供一种气体传感材料，包括M/MXene复合材料，复合材料中包括金属(M)单原子和MXene材料，或者说M/MXene复合材料中金属M以单原子的形式与MXene材料复合；和/或M/MXene复合材料中包括金属(M)团簇和MXene材料，或者说M/MXene复合材料中金属M以团簇的形式与MXene材料复合。这种气体传感材料是一种化学电阻传感材料，依靠气体传感材料吸脱附气体时电导率的变化来实现检测目的，使得气体传感材料能够在无氧或低氧环境下进行气体检测，从而实现电池内部产气的检测。

[0124] 本申请的一些实施例中，还提供一种气体传感材料的制备方法，包括：提供MXene与金属有机配合物的复合物，金属有机配合物为金属M与有机配体的配合物；对复合物进行煅烧，得到M/MXene复合材料，M/MXene复合材料中金属M以单原子的形式与MXene材料复合；和/或M/MXene复合材料中金属M以团簇的形式与MXene材料复合。

[0125] 金属有机配合物是金属单原子和金属团簇的前驱体，含金属节点的前驱体通过热解可以用于制备单原子复合物。在煅烧过程中热解形成金属单原子和/或金属团簇，在高温热解过程中，单原子与热解产物之间存在强烈的相互作用，形成复合物。

[0126] 金属有机配合物通常是金属离子与有机配体形成的复合物，例如金属醋酸盐、金属硝酸盐、金属氯化物或金属有机框架材料的有机配合物。在煅烧过程中，金属离子会被分解或还原，成为金属原子或金属团簇。

[0127] 其中，有机配体是有机化合物中的分子或离子，通常包含碳、氢、氧、氮等元素，常见的有机配体比如乙二胺、二甲基咪唑等。它们可以与金属原子形成配位键，从而构成金属有机配合物。进一步地，在制备金属单原子复合物时，金属有机配合物还能够提供异质非金属原子(碳、氮等)来锚定金属单原子和金属团簇，从而能够形成稳定的金属原子位点。

[0128] 在本申请的一些实施例中，M/MXene复合材料中金属M以金属氮碳化合物的形式负载于MXene材料的表面，下文以M-N-C/MXene复合材料来表示这一类

复合物。具体地，可以是金属氮碳化合物中每个金属原子M分别与四个氮原子键合，金属氮碳化合物中碳原子以石墨的形式存在，键合有金属原子的氮原子嵌合在石墨层中，并与石墨层的碳原子键合，石墨结合在MXene材料表面。可以通过对MXene与金属有机配合物的复合物进行煅烧来制备M-N-C/MXene复合材料。

[0129] 在本申请的一些实施例中，先制备MXene与金属有机配合物的复合物，具体地，可以是将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合，搅拌反应，得到MXene与金属有机配合物的复合物。

[0130] 在本申请的一些实施例中，将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合之前包括：将金属有机配合物与表面活性剂结合；和/或将MXene材料与表面活性剂结合。

[0131] 表面活性剂是指是能使目标溶液表面张力显著下降的物质。表面活性剂具有固定的亲水亲油基团，在溶液的表面能定向排列，表面活性剂的分子结构具有两性：一端为亲水基团，另一端为疏水基团，亲水基团常为极性基团，如羧酸、磺酸、硫酸、氨基或胺基及其盐，羟基、酰胺基、醚键等也可作为极性亲水基团；而疏水基团常为非极性烃链，如8个碳原子以上的烃链。表面活性剂分为离子型表面活性剂(包括阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂)、非离子型表面活性剂、两性表面活性剂、复配表面活性剂、其他表面活性剂等。

[0132] 通过在将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合之前将表面活性剂与其中至少一种进行混合，先在金属有机配合物或MXene上连接表面活性剂，表面活性剂的存在，能够使金属有机配合物与MXene混合反应时通过亲水亲油基团将金属有机配合物和MXene连接起来，充当二者结合的桥梁，有利于改善金属有机配合物和MXene之间的界面亲和性，促进更有效的反应。此外，表面活性剂具有分散剂的功能，有利于金属有机配合物和MXene在溶液中的均匀分散，从而有利于反应的均匀性和稳定性。

[0133] 在一实施方式中，表面活性剂包括十六烷基三甲基溴化铵。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)属于阳离子表面活性剂，亲水亲油平衡值(HLB)为15.8。CTAB分子结构中有一个疏水烷基链(十六烷基)，具有亲油性质，同时CTAB分子中的溴

化铵离子部分则具有亲水性质，这种分子结构使CTAB同时具有亲水和亲油两性。CTAB的亲水基团与MXene连接，亲油基团与金属有机配合物连接，实现了金属有机配合物和MXene的复合。

[0134] 此外，CTAB分子带有正电荷，这是因为溴化铵离子中的铵离子(NH_4^+)带有正电荷，这种正电荷可以与带有负电荷的表面或颗粒相互作用。通过采用CTAB作为表面活性剂，CTAB的正离子部分能和MXene上的负电荷官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$)和金属有机配合物表面的负电荷相互吸引，从而有利于提高连接的稳定性。

[0135] 进一步地，在本申请的一些实施例中，优选将金属有机配合物与表面活性剂结合，具体包括：提供金属有机配合物前驱体和十六烷基三甲基溴化铵；将金属有机配合物前驱体和十六烷基三甲基溴化铵混合反应，得到结合有十六烷基三甲基溴化铵的金属有机配合物。

[0136] 如前所述，CTAB的正离子部分可以与金属有机框架材料的表面负电荷相互吸引，形成吸附层，这种吸附通常是通过静电相互作用来实现的。CTAB的疏水烷基链可以与金属有机配合物的疏水区域相互作用，从而进一步稳定吸附层。这种结合方式可以帮助分散和稳定金属有机配合物，并调控其性质。

[0137] 接下来，进行金属有机配合物溶液与MXene溶液的复合，可以是将结合有十六烷基三甲基溴化铵的金属有机配合物与MXene溶液混合，搅拌反应，得到复合物。

[0138] 在金属有机配合物和MXene溶液的复合中，表面活性剂发挥了关键作用，如前所述，表面活性剂作为金属有机配合物和MXene溶液之间结合的桥梁，改善了金属有机配合物和MXene之间的界面亲和性，促进了更有效的反应。

[0139] 根据本申请的一些实施例，将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合包括：将MXene溶液滴加入处于搅拌状态的金属有机配合物溶液中；MXene溶液的滴加速度为1–20秒/滴。搅拌状态有利于MXene溶液与金属有机配合物溶液充分接触，加快反应速率；通过控制滴加速度，能够调整反应局部溶液浓度，逐滴添加可形成较均匀的反应浓度场，有利于形成分散良好，粒径均匀的晶体。

- [0140] 具体地,边搅拌边将MXene溶液滴入金属有机配合物溶液中, MXene溶液的滴加速度为2秒/滴,待滴加完成后继续搅拌24小时,反应结束后将生成物用甲醇洗涤并在60℃下真空干燥,得到MXene与金属有机配合物的复合物。
- [0141] 通过上述反应,制备得到了MXene与金属有机配合物的复合物,这是M/MXene复合材料的前驱体,是最终得到M/MXene复合材料的前提。
- [0142] 进一步地,对制备得到的MXene与金属有机配合物的复合物进行煅烧。根据本申请的一些实施例,对MXene与金属有机配合物的复合物进行煅烧,得到M/MXene复合材料。
- [0143] 煅烧步骤是将金属有机配合物前驱体转化为金属单原子或金属团簇复合物的过程,煅烧时还可以形成金属-氮-碳(M-N-C)结构。在高温下,金属有机配合物前驱体会发生分解或还原反应,生成金属单原子或金属团簇;同时高温下,金属有机配合物前驱体中的可挥发性元素挥发,形成了具有石墨相结构的多孔碳。例如金属有机配合物前驱体为沸石型咪唑酸框架-8(ZIF-8)时,在热解炭化温度为900℃时,高温下具有可挥发性的锌从ZIF-8的结构中脱出,最终得到非金属氮掺杂的石墨化多孔碳材料,该材料保留了ZIF-8规整的菱形十二面体形貌,而且氮含量高,拥有高的比表面积和多级孔结构。
- [0144] 请参阅图8,图8为根据一个或多个实施例的气体传感材料制备的反应示意图。以金属镍(Ni)与MXene($Ti_3C_2T_x$)的复合材料为例,此时金属有机配合物为镍基沸石咪唑酸盐框架-8(Ni-ZIF-8)。金属有机配合物Ni-ZIF-8首先和表面活性剂CTAB连接形成Ni-ZIF-8-CTAB。ZIF-8是金属有机框架材料,具有网络多孔晶体结构。CTAB将ZIF-8包裹起来,在ZIF-8表面形成活性位点;接下来Ni-ZIF-8-CTAB通过CTAB形成的活性位点与 $Ti_3C_2T_x$ 连接,完成金属有机配合物Ni-ZIF-8和MXene $Ti_3C_2T_x$ 的自组装。然后煅烧,热解形成Ni-N-C/ $Ti_3C_2T_x$ 复合材料。Ni-N-C/ $Ti_3C_2T_x$ 复合材料中Ni分别与四个N成键,形成 NiN_4 结构,图中上层结构中黑色中心区域所示结构,然后 NiN_4 结构与炭化形成的石墨结构键合,图中上层结构,最后石墨结构与MXene($Ti_3C_2T_x$)复合。
- [0145] 根据本申请的一些实施例,煅烧的温度为700-1000℃;和/或煅烧的时间为1-4h。

- [0146] 在一实施方式中，煅烧的温度为850–950℃。
- [0147] 在该温度和时间范围内，金属有机配合物中的有机物成分可以发生热解炭化形成具有石墨相结构的多孔碳，同时金属有机配合物骨架中的部分金属离子在高温下挥发，形成缺陷和活性位点。
- [0148] 请继续参阅图8，以金属有机配合物为Ni-ZIF-8为例，当煅烧温度低于500℃时，样品保持ZIF-8的结构及形貌；温度达到600℃时，ZIF-8开始分解碳化；随着温度的进一步升高，750℃以上ZIF-8中的 Zn^{2+} 挥发，ZIF-8碳化成为具有石墨相结构的多孔碳。而无氧条件下，MXene在此温度范围内质量损失很小，且结构和成分几乎不发生变化。
- [0149] 通过煅烧过程中发生的热解炭化和金属离子挥发，金属M以金属氮碳化合物的形式负载于MXene材料的表面，其中碳原子以石墨的形式存在，键合有金属原子的氮原子嵌合在石墨层中，并与石墨层的碳原子键合。
- [0150] 根据本申请的一些实施例，对复合物进行煅烧包括：在保护气体氛围下对复合物进行煅烧，保护气体包括氩气、氢气、氮气中的一种或多种。
- [0151] 保护气体是性质稳定的气体，主要作用是在煅烧过程中防止发生氧化反应。其中氩气是惰性气体，化学性质不活泼，用它做保护气，可以隔绝空气，防止氧化，氮气性质稳定，也能起到隔绝空气，防止氧化的作用，而氢气除了上述作用外，还具有一定的还原作用，进一步防止氧化。上述保护气体可以是单一气体，也可以是两种或两种以上气体的混合气体。
- [0152] 通过在煅烧步骤中引入保护气体，首先能够减少气体传感材料制备过程中的氧化反应，有利于减少MXene的氧化，有利于保护材料表面活性位点的活性，维持反应的正常进行，提高产品质量。
- [0153] 通过上述方法所制备的气体传感材料，具有MXene与M-N-C界面限域结构，进而在基底之间形成限域效应，同时具备化学敏化、电子敏化的传感机制，并通过电子溢出效应增强传感性能。
- [0154] 根据本申请的一些实施例，还可以对M/MXene复合材料进行掺杂，具体可以在M/MXene复合材料的制备过程中，在不同的工序阶段引入掺杂元素。

- [0155] 根据本申请的一些实施例，可以在煅烧步骤中，在掺杂气体氛围下对复合物进行煅烧，通过气体氛围引入掺杂元素。在一实施方式中，掺杂气体包括氨气、硫化氢中的一种或多种。
- [0156] 与保护气体不同，掺杂气体在保护反应的同时，还可以参与反应，例如氨气可以在M/MXene复合材料的金属原子配体中引入氮原子，硫化氢可以引入硫原子，即金属原子M与氮原子或硫原子之间配位成键，替换与金属原子M键合的四个单原子中的一个或多个，以此来优化气体传感材料的传感性能，增强气体传感材料对不同应用需求的适应性。
- [0157] 根据本申请的一些实施例，掺杂元素还可以在金属有机配合物阶段引入，具体地，将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合之前对金属有机配合物进行掺杂改性。
- [0158] 掺杂改性的配体可以是含有O、S等氧族元素的配体，如-O，-OH，-S，由于N，O，S等非金属元素本身化学性质的差异，它们在与金属原子中心配位键合形成特殊构型时，可以调节金属中心的自旋态、d带中心等电学性质，进而调控活性中心与气体分子的结合能，最终达到对气体传感材料本征活性的调控。还可以是F、Cl、Br、I等卤族元素，由于配体元素之间电负性的差异，不同的配体能够对金属原子中心的电子结构进行不同程度的调控，最终能够实现对气体传感材料的响应性、选择性等的调控。
- [0159] 本申请的一些实施例中，将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合之前包括：提供金属有机配合物前驱体和掺杂前驱体；将金属有机配合物前驱体和掺杂前驱体混合反应，得到掺杂改性的金属有机配合物。
- [0160] 掺杂前驱体是指用于引入掺杂元素的化合物，它可以是一个单独的化合物，也可以是由金属有机配合物前驱体通过特定处理或修饰得到的产物。掺杂前驱体的选择取决于所需的掺杂元素以及材料的特定应用需求。
- [0161] 掺杂前驱体主要包括以下几种，一是金属盐类，如金属硝酸盐、金属氯化物、金属醋酸盐等，通过将金属盐与金属有机配合物前驱体反应，可以实现掺杂过程；二是有机化合物，该有机化合物含有目标掺杂元素，可以是功能性配体，例如含有特定官能团的有机酸、酮、醇等；三是气体源，如前所述煅烧步骤中

的掺杂气体氛围，将掺杂气体引入金属有机配合物前驱体的反应体系中，可以实现掺杂元素的引入。在本申请的一实施例中，掺杂前驱体为硫脲，是一种有机含硫化合物，化学式为 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ，可提供硫元素作为掺杂元素，具体的掺杂步骤详见后文具体实施例。

[0162] 通过将掺杂前驱体和金属有机配合物前驱体进行混合反应得到掺杂改性的金属有机配合物，优选合适的掺杂前驱体，能够有效实现掺杂目的，实现多种元素的掺杂，进而有利于目的性地对气体传感材料进行改性，有利于拓宽气体传感材料的应用范围。

[0163] 以上实施例，通过掺杂改性，能够针对特定的应用场景，从特定的气体种类和响应效果出发，对气体传感材料进行适应性设计，有利于目的性地对气体传感材料进行改性，有利于拓宽气体传感材料的应用范围。

[0164] 在本申请的一些实施例中，还可以利用缺陷空位锚定法制备金属单原子复合材料。利用MXene载体材料的晶格缺陷，对金属原子M进行锚定，金属原子M与周边载体原子(一般为C原子)配位或成键而成为晶格结构的一部分，因化学键的存在和纳米限域效应的影响，所掺杂的金属原子M具有高度稳定性。可以是在蚀刻MAX相前驱体制备MXene的过程中，会导致MAX相中一些相邻的金属原子掉落，从而产生金属空位缺陷，该缺陷具有高还原活性，可以在不添加任何还原剂的情况下自发还原吸附金属离子来固定单个金属原子，从而使孤立的金属原子稳定存在于MXene载体上。该方法所制得的金属单原子复合材料中金属M以单原子的形式嵌入MXene材料的结构中。

[0165] 具体地，在本申请的一实施例中，用氟化锂(LiF)和盐酸(HCl)溶液刻蚀钛碳化铝(Ti_3AlC_2)制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的过程中，Ti-Al键被破坏，引起相邻Ti原子的刻蚀，导致Ti单空位或空位簇的形成。此空位可以吸附 Ni^{2+} 并将其原位还原，制备得到单原子Ni修饰的Ni- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene复合材料。具体的制备方法详见后文的具体实施例。

[0166] 本申请的一些实施例中，还提供一种气体传感器，该气体传感器包括上述任一项的气体传感材料；或包括利用上述任一项方法制得的气体传感材料。

[0167] 具体地,利用M/MXene复合材料作为气体传感材料,该材料基于气体在材料表面吸脱附时表面电导率的变化实现对感应气体的响应,能够在无氧条件下实现气体响应,制备了一种在无氧条件下可对气体做出迅速响应且检测灵敏高的气体传感器。该气体传感器可以响应包括CO、NO₂、NO、H₂、CH₄、H₂S、乙烯、乙烷、挥发性有机化合物、挥发性电解液中的一种或多种气体。

[0168] 为了使本申请实施例所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚,以下将结合实施例和附图进行进一步详细说明。显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。以下对至少一个示例性实施例的描述实际上仅仅是说明性的,决不作为对本申请及其应用的任何限制。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有付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。

[0169] 一、气体传感材料的制备

[0170] 实施例1

[0171] 1、将0.96g六水硝酸锌溶于67mL甲醇中,再加入50mg六水硝酸镍搅拌均匀,得溶液A;

[0172] 2、将0.4g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和2.19g二甲基咪唑溶于67mL甲醇溶液中,搅拌至完全溶解作为溶液B;

[0173] 3、边搅拌边将溶液B滴入溶液A中,溶液B的滴加速度为2秒/滴,待滴加完成后继续搅拌2h,取35mL的混合溶液,作为溶液C;

[0174] 4、将0.2g MXene溶于5mL甲醇溶液中,超声至完全溶解作为溶液D;

[0175] 5、边搅拌边将溶液D滴入溶液C中,溶液D的滴加速度为2秒/滴,待滴加完成后继续搅拌24h,甲醇洗涤并于60℃真空干燥,将产物置于管式炉内在氮气气氛下900℃煅烧2h,制得(Ni-N-C/MXene)-1复合材料,Ni以单原子形式与MXene材料复合。

[0176] 实施例2-3

[0177] 在实施例1的基础上改变溶液A的制备,区别在于六水硝酸镍分别替换为六水硝酸铁和六水硝酸钴,制得(Fe-N-C/MXene)-2复合材料和(Co-N-C/MXene)-3

复合材料，Fe和Co分别以单原子形式与MXene材料复合。具体反应条件详见表1，表1列出了各实施例的金属M种类和金属M存在形式。

[0178] 实施例4

[0179] 在实施例1的基础上改变溶液A的制备，区别在于六水硝酸镍的质量从50mg替换为500mg，制得(Ni-N-C/MXene)-4复合材料，Ni以团簇形式与MXene材料复合，具体反应条件详见表1。

[0180] 实施例5

[0181] 1、将1g氟化锂(LiF)加入10mL盐酸(HCl)溶液中，搅拌1h，随后加入1g钛碳化铝(Ti_3AlC_2)粉末，在35℃下水浴加热，反应24h；将水浴后得到的溶液用去离子水反复离心洗涤至 $PH \geq 5.5$ ，离心速率为9000rpm，每次离心时间为5min；在离心产物中加入40mL去离子水，超声30min得悬浮液，得到 $Ti_3C_2T_x$ MXene溶液，取8mL悬浮液作为溶液A；

[0182] 2、称取0.002g六水合氯化铁加入50mL去离子水中，超声30min，得到溶液B；

[0183] 3、将溶液B缓慢滴加至溶液A中，溶液B的滴加速度为2秒/滴，搅拌8h，后加入50mL丙酮，静置一晚，丙酮洗涤并于60℃真空干燥，制得(Ni/MXene)-5复合材料，Ni以单原子形式与MXene材料复合。

[0184] 实施例6

[0185] 在实施例1的基础上改变溶液A的制备，区别在于将50mg六水硝酸镍替换为25mg六水硝酸镍和25mg六水硝酸铁，制得(Ni-Fe-N-C/MXene)-6复合材料，Ni和Fe以单原子形式与MXene材料复合，具体反应条件详见表1。

[0186] 实施例7

[0187] 在实施例1的基础上改变溶液A的制备，区别在于在加入六水硝酸镍的同时加入了0.5g硫脲，制得(Ni-N-S-C/MXene)-7复合材料，Ni以单原子形式与MXene材料复合，具体反应条件详见表1。

[0188] 二、气体传感器的制备

[0189] 将气体传感材料以10mg/L的浓度分散在乙醇中，以40KHz超声处理10min，使得复合材料均匀分散在乙醇中。采用微机械加工工艺制备金电极，控制正负电

极的间距为800 μm，相邻电极的间距为300 μm。取5 μL上述分散液，将其滴加在叉指电极上，60℃真空干燥1h，从而得到气体传感器。

[0190] 三、气体传感性能测试

[0191] 请参阅图9，图9为根据一个或多个实施例的气体传感性能测试的示意图。将气体传感器放入测试腔中，在室温条件下，采用静态配气的方式引入目标气体，在传感器电极之间施加500mV的恒定工作电压，通过安捷伦4156C半导体参数分析仪对在惰性气体及目标气体环境下传感器的电阻变化实施检测。其中，在引入目标气体之前，使用干燥的压缩氮气(MFC3)净化腔室以稳定基线信号，用压缩氮气(MFC2)作为载气稀释目标气体，目标气体由质量流量控制器(MFC1)控制。传感器在干燥氮气中和目标气体中的电阻差值与干燥氮气中电阻比($|R_a - R_g| / R_a \times 100\%$)即为器件对目标气体的响应值，响应和恢复时间通过达到响应和恢复曲线的90%饱和度来定义。

[0192] 表1各实施例的反应参数和性能参数表

	金属盐	金属盐质量/mg	金属M种类	金属M存在形式	掺杂元素	响应气体种类	响应值/%	响应时间/恢复时间
实施例1	六水硝酸镍	50	Ni	单原子M-N-C	无	CO	43.1	40s/200s
实施例2	六水硝酸铁	50	Fe	单原子M-N-C	无	NH ₃	30.9	80s/100s
实施例3	六水硝酸钴	50	Co	单原子M-N-C	无	NO ₂	6.4	60s/80s
实施例4	六水硝酸镍	500	Ni	团簇M-N-C	无	CO	5.5	40s/90s
实施例5	六水硝酸镍	50	Ni	单原子M	无	CO	0.6	20s/200s
实施例6	六水硝酸镍+六水硝酸铁	25+25	Ni+Fe	单原子M-N-C	无	CO	37.5	50s/150s
实施例7	六水硝酸镍	50	Ni	单原子M-N-C	S	CO	45.6	40s/180s

[0193] 注：实施例5中金属M以单原子的形式嵌入MXene中，实施例5以外的实施例中金属M以金属氮碳化合物的形式负载于MXene材料的表面；响应值一栏，实施例1-7测试的气体浓度为20ppm；响应时间/恢复时间一栏同上。

[0194] 请参阅图11至图13，图11为根据一个或多个实施例的气体传感材料Ni/MXene的气体响应示意图，图12为根据一个或多个实施例的气体传感材料Ni/MXene的气体响应示意图，图13为根据一个或多个实施例的气体传感材料Ni/MXene的气

体响应示意图。图11测试了(Ni-N-C/MXene)-1对不同浓度CO气体的响应情况,图12测试了(Ni-N-C/MXene)-1对1、5、10ppm CO气体的循环响应性能,图13测试了(Ni-N-C/MXene)-1对浓度为5ppm的不同气体的响应情况。在图11和图12中,横坐标为采集时间,纵坐标为器件灵敏度。

[0195] 由图11可知,(Ni-N-C/MXene)-1复合材料传感器对50ppm一氧化碳的响应值达到了50.2%。可检测的最低一氧化碳浓度达到了1ppm,对应的响应值为10.4%。随着一氧化碳浓度的增加,传感器对气体的响应值也随之增加。一氧化碳气体浓度为5ppm时,响应时间为40s,恢复时间为120s,响应和恢复的速度较快。因此,本申请提供的(Ni-N-C/MXene)-1气体传感材料气体检测的灵敏度较高,检出限较低,响应恢复速度较快。

[0196] 由图12可知,在三种不同的气体浓度下,经过五次响应-恢复循环之后,(Ni-N-C/MXene)-1复合材料传感器的响应值和响应时间基本维持不变,说明本申请提供的(Ni-N-C/MXene)-1气体传感材料在气体响应方面具有良好的循环稳定性。

[0197] 由图13可知,(Ni-N-C/MXene)-1复合材料对5ppm一氧化碳、一氧化氮、二氧化氮、甲烷、氢气、氨气均有响应,但除一氧化碳之外,对其他气体的响应值均很小。说明本申请提供的(Ni-N-C/MXene)-1气体传感材料对一氧化碳表现出良好的选择性。

[0198] 请参阅图14至图16,图14为根据一个或多个实施例的气体传感材料Fe/MXene的气体响应示意图,图15为根据一个或多个实施例的气体传感材料Co/MXene的气体响应示意图,图16为根据一个或多个实施例的气体传感材料Ni/MXene的气体响应示意图。横坐标为采集时间,纵坐标为器件灵敏度。

[0199] 在图14中,测试了(Fe-N-C/MXene)-2复合材料对不同浓度NH₃气体的响应情况。(Fe-N-C/MXene)-2复合材料传感器对20ppm氨气的响应值达到了30.9%。可检测的最低氨气浓度达到了1ppm,对应的响应值为25.6%。随着氨气浓度的增加,传感器对气体的响应值也随之增加。氨气气体浓度为20ppm时,响应时间为80s,恢复时间为100s。因此,本申请提供的(Fe-N-C/MXene)-2气体传感材料气体检测的灵敏度较高,检出限较低,响应恢复速度较快。

- [0200] 在图15中,测试了(Co-N-C/MXene)-3复合材料对20ppm NO₂气体的响应情况。(Co-N-C/MXene)-3复合材料传感器对20ppm二氧化氮的响应值为6.4%,响应时间为60s,恢复时间为80s,同时在两次循环内响应值和响应时间基本维持不变。因此,本申请提供的(Co-N-C/MXene)-3气体传感材料可应用于二氧化氮气体检测。
- [0201] 在图16中,测试了(Ni-N-C/MXene)-4复合材料对20ppm CO气体的响应情况。(Ni-N-C/MXene)-4复合材料传感器对20ppm一氧化碳的响应值为5.5%,响应时间为40s,恢复时间为90s,同时在五次循环内响应值和响应时间基本维持不变。因此,本申请提供的(Ni-N-C/MXene)-4复合材料可应用于一氧化碳气体检测且气体响应循环稳定性较好。
- [0202] 请参阅表1,实施例1-3中制得了(Ni-N-C/MXene)-1复合材料、(Fe-N-C/MXene)-2复合材料和(Co-N-C/MXene)-3复合材料,这三种复合材料中金属M的种类不同,因此三种复合材料响应气体的种类也不同,分别是CO、NH₃和NO₂。说明不同的金属种类在与气体分子的结合上存在差异。因此可以通过选择不同的金属元素来调控气体传感的选择性。
- [0203] 另外,相比于(Fe-N-C/MXene)-2复合材料和(Co-N-C/MXene)-3复合材料,(Ni-N-C/MXene)-1复合材料在待检测气体浓度相同的情况下,具有更高的响应值和更短的响应时间,说明在三者中镍元素制备的气体传感材料具有更高的响应灵敏度。因此可以通过选择不同的金属元素来调控气体传感的响应灵敏度。
- [0204] 实施例1和实施例4制得了(Ni-N-C/MXene)-1复合材料和(Ni-N-C/MXene)-4复合材料,金属Ni分别以单原子的形式和团簇的形式与MXene材料复合。可以看到,(Ni-N-C/MXene)-1对20ppm CO的响应值为43.1%,而(Ni-N-C/MXene)-4对20ppm CO的响应值仅为5.5%。说明即使(Ni-N-C/MXene)-4具有更多的Ni原子活性位点,但团簇形式的Ni原子仍然使得传感性能降低了。
- [0205] 实施例1和实施例5制得了(Ni-N-C/MXene)-1和(Ni/MXene)-5复合材料,金属Ni单原子分别以单原子的形式嵌入MXene中或者以金属氮碳化化合物的形式负载于MXene材料的表面。请结合参阅图10,图10为根据一个或多个实施例的气

体传感材料Ni/MXene的气体响应示意图。横坐标为采集时间，纵坐标为器件灵敏度。可以看到，(Ni-N-C/MXene)-1对20ppm CO的响应值为43.1%，而(Ni/MXene)-5对20ppm CO的响应值仅为0.6%。说明金属氮碳化合物形式优化了气体传感材料的传感性能。

[0206] 实施例1和实施例6制得了(Ni-N-C/MXene)-1和(Ni-Fe-N-C/MXene)-6复合材料，这两种复合材料分别为金属单原子复合材料和金属双原子复合材料。可以看到，(Ni-N-C/MXene)-1对20ppm CO的响应值为43.1%，而(Ni-Fe-N-C/MXene)-6对20ppm CO的响应值为37.5%；同时(Ni-Fe-N-C/MXene)-6的响应时间也较长，但恢复时间较短。说明复合材料中的Ni原子一部分被Fe原子取代后，对于CO的传感性能并未被改善，原因是Ni原子对CO的选择性响应效果好，而Fe原子对CO的响应不如Ni原子。

[0207] 实施例1和实施例7制得了(Ni-N-C/MXene)-1和(Ni-N-S-C/MXene)-7复合材料，(Ni-N-S-C/MXene)-7复合材料中掺杂了硫元素。可以看到，(Ni-N-C/MXene)-1对20ppm CO的响应值为43.1%，而(Ni-N-S-C/MXene)-7对20ppm CO的响应值为45.6%；同时(Ni-N-S-C/MXene)-7的恢复时间缩短。说明NiN₃S活性位点比NiN₄具有更高的反应活性，因此可以通过加入掺杂元素的方式有目的地对气体传感材料进行改性。

[0208] 以上实施例说明，本申请所提供的气体传感材料对气体有较好的响应灵敏度和选择性。进一步地，上述气体传感材料是在室温无氧环境下进行的气体传感测试，相对于现有的需要高温以及有氧气参与才能够气体响应的材料，条件更温和，应用范围更广。

[0209] 本申请的一些实施例中，本申请所提供的气体传感器可用于电池内部气体的检测。即本申请提供一种电池，电池包括上述实施例的气体传感器。

[0210] 请参照图17，图17为根据一个或多个实施例的电池的分解结构示意图。电池100包括箱体10和电池单体20，电池单体20容纳于箱体10内。其中，箱体10用于为电池单体20提供容纳空间，箱体10可以采用多种结构。在一些实施例中，箱体10可以包括第一部分11和第二部分12，第一部分11与第二部分12相互盖合，第一部分11和第二部分12共同限定出用于容纳电池单体20的容纳空间。第二部分12可

以为一端开口的空心结构，第一部分11可以为板状结构，第一部分11盖合于第二部分12的开口侧，以使第一部分11与第二部分12共同限定出容纳空间；第一部分11和第二部分12也可以是均为一侧开口的空心结构，第一部分11的开口侧盖合于第二部分12的开口侧。当然，第一部分11和第二部分12形成的箱体10可以是多种形状，比如，圆柱体、长方体等。气体传感器可以安装在箱体10的内侧。

[0211] 在电池100中，电池单体20可以是多个，多个电池单体20之间可串联或并联或混联，混联是指多个电池单体20中既有串联又有并联。多个电池单体20之间可直接串联或并联或混联在一起，再将多个电池单体20构成的整体容纳于箱体10内；当然，电池100也可以是多个电池单体20先串联或并联或混联组成电池模块形式，多个电池模块再串联或并联或混联形成一个整体，并容纳于箱体10内。电池100还可以包括其他结构，例如，该电池100还可以包括汇流部件，用于实现多个电池单体20之间的电连接。

[0212] 其中，每个电池单体20可以为二次电池或一次电池；还可以是锂硫电池、钠离子电池或镁离子电池，但不局限于此。电池单体20可呈圆柱体、扁平体、长方体或其它形状等。

[0213] 请参照图18，图18为根据一个或多个实施例的电池单体的分解结构示意图。电池单体20是指组成电池的最小单元。如图18，电池单体20包括有端盖21、壳体22、电极组件23以及其他的功能性部件。

[0214] 端盖21是指盖合于壳体22的开口处以将电池单体20的内部环境隔绝于外部环境的部件。不限地，端盖21的形状可以与壳体22的形状相适应以配合壳体22。在一实施方式中，端盖21可以由具有一定硬度和强度的材质(如铝合金)制成，这样，端盖21在受挤压碰撞时就不易发生形变，使电池单体20能够具备更高的结构强度，安全性能也可以有所提高。端盖21上可以设置有如电极端子21a等的功能性部件。电极端子21a可以用于与电极组件23电连接，以用于输出或输入电池单体20的电。在一些实施例中，端盖21上还可以设置有用在电池单体20的内部压力或温度达到阈值时泄放内部压力的泄压机构。端盖21的材质也可以是多种的，包括但不限于铜、铁、铝、不锈钢、铝合金、塑胶。在一些实施例中，在

端盖21的内侧还可以设置有绝缘件，绝缘件可以用于隔离壳体22内的电连接部件与端盖21，以降低短路的风险。示例性的，绝缘件可以是塑料、橡胶等。

[0215] 壳体22是用于配合端盖21以形成电池单体20的内部环境的组件，其中，形成的内部环境可以用于容纳电极组件23、电解液以及其他部件。壳体22和端盖21可以是独立的部件，可以于壳体22上设置开口，通过在开口处使端盖21盖合开口以形成电池单体20的内部环境。不限地，也可以使端盖21和壳体22一体化，具体地，端盖21和壳体22可以在其他部件入壳前先形成一个共同的连接面，当需要封装壳体22的内部时，再使端盖21盖合壳体22。壳体22可以是多种形状和多种尺寸的，例如长方体形、圆柱体形、六棱柱形等。具体地，壳体22的形状可以根据电极组件23的具体形状和尺寸大小来确定。壳体22的材质可以是多种，包括但不限于铜、铁、铝、不锈钢、铝合金、塑胶等。

[0216] 电极组件23是电池单体100中发生电化学反应的部件。壳体22内可以包含一个或多个电极组件23。电极组件23主要由正极片和负极片卷绕或层叠放置形成，并且通常在正极片与负极片之间设有隔膜。正极片和负极片具有活性物质的部分构成电极组件的主体部，正极片和负极片不具有活性物质的部分各自构成极耳23a。正极极耳和负极极耳可以共同位于主体部的一端或是分别位于主体部的两端。在电池的充放电过程中，正极活性物质和负极活性物质与电解液发生反应，极耳23a连接电极端子以形成电流回路。

[0217] 在一实施方式中，正极极片包括集流体和设置在集流体上的正极活性层。

[0218] 正极活性层包括正极活性材料，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限定于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物(如 LiCoO_2)、锂镍氧化物(如 LiNiO_2)、锂锰氧化物(如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4)、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物(如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{333})、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{523})、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{211})、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{622})、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (也

可以简称为 NCM_{811})、锂镍钴铝氧化物(如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂(如 LiFePO_4 (也可以简称为LFP))、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂(如 LiMnPO_4)、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

[0219] 在一实施方式中,正极活性层还包括导电剂,从而赋予电极导电性。正极导电材料可以包括任何导电材料,只要它不引起化学变化。正极导电材料的非限制性示例包括基于碳的材料(例如,天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如,金属粉、金属纤维等,包括例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如,聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。在一实施方式中,导电剂包括导电炭黑、导电石墨、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、科琴黑以及乙炔黑中的一种或多种。

[0220] 在一实施方式中,正极活性层还包括粘结剂,以提高活性层的粘附稳定性,降低掉粉情况发生的概率。粘结剂可以为丁苯橡胶(SBR)、水性丙烯酸树脂(water-based acrylic resin)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚丙烯酸(PAA)、羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯醇(PVA)及聚乙烯醇缩丁醛(PVB)中的一种或几种。在一实施方式中,粘结剂包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、丙烯酸酯、聚氨酯中的一种或几种。

[0221] 在一实施方式中,正极活性层还包括其他可选助剂,其他可选助剂可以是增稠及分散剂(例如羧甲基纤维素钠CMC-Na)、PTC热敏电阻材料。

[0222] 在一实施方式中,负极极片包括负极集流体和设置在负极集流体至少一个表面上的负极活性层,负极活性层包括负极活性材料。该实施方式中,电池单体为离子电池,在电池充放电过程中,活性离子(如 Li^+ 、 Na^+)在负极活性材料中嵌入/脱嵌。

[0223] 作为示例,负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,负极活性层可以设置在负极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

[0224] 在一个实施例中,负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如,作为金属箔片,可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子

材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材)上而得到。

- [0225] 负极活性层包括负极活性材料，负极活性材料包括但不限于碳基负极材料、硅基负极材料、锡基负极材料、钛酸锂负极材料、金属锂负极材料等；具体包括但不限于石墨材料、硅碳材料、石墨-氧化亚硅材料、纳米硅材料、氧化亚硅材料和锡基材料；更具体的包括天然石墨、人造石墨、中间相微碳球(简称为MCMB)、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、Li-Sn合金、Li-Sn-O合金、Sn、SnO、SnO₂、尖晶石结构的锂化TiO₂-Li₄Ti₅O₁₂、Li-Al合金中的一种或几种。
- [0226] 在一实施方式中，负极极片包括负极集流体和设置在负极集流体至少一个表面上的含碳涂层。该实施方式中，电池单体为金属电池，在电池充放电过程中，活性离子在负极极片处沉积/剥离。金属电池可以是碱金属电池，例如锂金属电池、钠金属电池、钾金属电池、锌金属电池、铝金属电池的一种。该类型的电池也可以称为“无负极电池”。在充电过程中，依靠从正极活性材料中脱出的活性离子(例如Na⁺)沉积至负极集流体上形成钠金属。含碳涂层的设置利于使金属沉积更均匀。含碳材料包括导电碳、石墨、硬碳、碳纳米管类中的一种或多种。
- [0227] 在另一些实施方式中，也可以在负极集流体上沉积一层导电的膜层。例如合金材料、钛基材料、活性金属(例如钠金属)、沉积有金属的碳基材料、含有金属的复合材料、含有金属的合金材料等。上述合金材料包括但不限于钠锡合金、钠锆合金、钠铈合金。上述钛基材料包括但不限于二氧化钛、钛酸盐、钛磷酸盐。
- [0228] 在一些实施方式中，负极活性层还可以包括粘结剂、导电剂和其他可选助剂。作为示例，导电剂可以为超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、Super P(SP)、石墨烯及碳纳米纤维中一种或几种。作为示例，粘结剂可以为丁苯橡胶(SBR)、水性丙烯酸树脂(water-based acrylic resin)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、

聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚丙烯酸(PAA)、羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯醇(PVA)及聚乙烯醇缩丁醛(PVB)中的一种或几种。作为示例,其他可选助剂可以是增稠及分散剂(例如羧甲基纤维素钠CMC-Na)、PTC热敏电阻材料。

[0229] 在一些实施方式中,隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜,也可以是多层复合薄膜,没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时,各层的材料可以相同或不同,没有特别限制。

[0230] 在一实施方式中,电解液包括碳酸酯类溶剂、醚类溶剂中的一种或多种。

[0231] 碳酸酯通常为小分子的环状或链状碳酸酯;包括但不限于碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、氟代碳酸酯中的一种或多种;还可以是 γ -丁内酯、亚硫酸二甲酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸丙酯、氟代羧酸酯中的至少一种酯类溶剂。

[0232] 醚类溶剂包括但不限于二甲醚、二乙醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、环氧乙烷、1,3-二氧戊环、氟代醚、DME(乙二醇二甲醚)、DEE(乙二醇二乙醚)、DEGDME(二乙二醇二甲醚)、TRGDME(三乙二醇二甲醚)、TEGDME(四乙二醇二甲醚)、二丙基醚以及二丁醚中的一种或多种。

[0233] 在其他实施方式中,电解液还可以包括胺类溶剂,砜类溶剂以及腈类溶剂中任意一种或几种组成的混合物。胺类溶剂包括N-甲基乙酰胺、N-甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺中的至少一种。砜类溶剂包括二甲基亚砜,环丁砜,二苯基亚砜、氯化亚砜,二丙砜中的至少一种。腈类溶剂包括乙腈、丁二腈、己二腈、戊二腈中的至少一种。电解液优先耐高压电解液,其在高电压下的酸性减弱,能够利于活性离子的传输,明显降低电极表面副反应,提高电池稳定性。

[0234] 在一些实施方式中,电解液还包括电解质盐,电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、

三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

[0235] 在一些实施方式中，电解液还包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[0236] 本申请实施例公开的电池可以用于使用电池作为电源的用电设备或者使用电池作为储能元件的各种储能系统。即本申请提供一种用电设备，用电设备包括上述实施例的电池。在一些实施例中，本申请的用电设备可用于，但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、轮船、航天器、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

[0237] 用电设备可以根据其使用需求来选择电池单体、电池模块或电池包。

[0238] 请参照图19，图19为根据一个或多个实施例的车辆的结构示意图。车辆1000可以为燃油汽车、燃气汽车或新能源汽车，新能源汽车可以是纯电动汽车、混合动力汽车或增程式汽车等。车辆1000的内部设置有电池100，电池100可以设置在车辆1000的底部或头部或尾部。电池100可以用于车辆1000的供电，例如，电池100可以作为车辆1000的操作电源。车辆1000还可以包括控制器200和马达300，控制器200用来控制电池100为马达300供电，例如，用于车辆1000的启动、导航和行驶时的工作用电需求。

[0239] 在本申请一些实施例中，电池100不仅可以作为车辆1000的操作电源，还可以作为车辆1000的驱动电源，代替或部分地代替燃油或天然气为车辆1000提供驱动力。在一些实施例中，电池可以为储能装置。储能装置包括储能集装箱、储能电柜等。

[0240] 以上所述仅为本申请的实施方式，并非因此限制本申请的专利范围，凡是利用本申请说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换，或直接或间接运用在其他相关的技术领域，均同理包括在本申请的专利保护范围内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种电池，其中，包括气体传感器；
所述气体传感器包括气体传感材料，所述气体传感材料包括M/MXene复合材料，所述M/MXene复合材料中包括金属(M)单原子和MXene材料；和/或
所述M/MXene复合材料中包括金属(M)团簇和MXene材料。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的电池，其中，
所述M/MXene复合材料中包括金属(M)氮碳化合物，所述金属氮碳化合物负载于所述MXene材料的表面。
- [权利要求 3] 根据权利要求2所述的电池，其中，
所述金属氮碳化合物中每个金属原子M分别与四个氮原子键合。
- [权利要求 4] 根据权利要求3所述的电池，其中，
所述金属氮碳化合物包括石墨结构，键合有所述金属原子M的氮原子嵌合在所述石墨结构中，并与所述石墨结构的碳原子键合，所述石墨结构结合在所述MXene材料的表面。
- [权利要求 5] 根据权利要求2至4任一项所述的电池，其中，
所述金属氮碳化合物中掺杂有X元素，X包括硫、磷、硼中的一种或多种。
- [权利要求 6] 根据权利要求5所述的电池，其中，
所述金属氮碳化合物中每个金属原子M分别与四个氮原子键合，
所掺杂的X元素替换与金属原子M键合的四个氮原子中的一个或多个。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的电池，其中，
所述M/MXene复合材料中所述金属(M)单原子嵌入所述MXene材料的结构中。
- [权利要求 8] 根据权利要求1至7任一项所述的电池，其中，
所述金属M包括Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Zn、Cr、Pd、Pt、Au、Ag、Ir、Ru中的一种或多种。

- [权利要求 9] 根据权利要求1至8任一项所述的电池，其中，
所述金属M包括Fe、Co、Ni中的一种或多种。
- [权利要求 10] 根据权利要求1至9任一项所述的电池，其中，
所述M/MXene复合材料中所述金属(M)单原子的尺寸小于1nm；和
/或
所述M/MXene复合材料中所述金属(M)团簇的尺寸为1–50nm。
- [权利要求 11] 根据权利要求1至10任一项所述的电池，其中，
所述M/MXene复合材料中所述金属(M)单原子的尺寸小于0.5nm；
和/或
所述M/MXene复合材料中所述金属(M)团簇的尺寸为10–30nm。
- [权利要求 12] 根据权利要求1至11任一项所述的电池，其中，
基于所述M/MXene复合材料的总原子个数，金属M元素的原子含量(at%)小于或等于15%。
- [权利要求 13] 根据权利要求1至12任一项所述的电池，其中，
基于所述M/MXene复合材料的总原子个数，金属M元素的原子含量(at%)小于或等于10%。
- [权利要求 14] 根据权利要求1至13任一项所述的电池，其中，
基于所述M/MXene复合材料的总原子个数，金属M元素的原子含量(at%)小于或等于5%。
- [权利要求 15] 根据权利要求1至14任一项所述的电池，其中，
所述MXene材料包括 $M'_{n+1}X'_nT_x$ ，其中M' 为早期过渡金属元素，X' 为碳或氮元素， T_x 为OH⁻、O²⁻、F基团中的任一种。
- [权利要求 16] 根据权利要求1至15任一项所述的电池，其中，
所述气体传感材料的响应气体包括CO、NO₂、NO、H₂、CH₄、H₂S、乙烯、乙烷、挥发性有机化合物、挥发性电解液中的一种或多种。
- [权利要求 17] 根据权利要求16所述的电池，其中，

所述挥发性有机化合物包括甲醇、甲醛、甲苯、苯乙烯、苯酚、苯中的至少一种。

[权利要求 18] 根据权利要求16或17所述的电池，其中，
所述挥发性电解液包括聚醚类电解液、聚酯类电解液中的至少一种。

[权利要求 19] 根据权利要求1至18任一项所述的电池，其中，
所述气体传感材料在 -55°C 至 65°C 范围内对气体有传感响应。

[权利要求 20] 一种气体传感材料，其中，所述气体传感材料包括M/MXene复合材料，所述M/MXene复合材料中包括金属(M)单原子和MXene材料；和/或
所述M/MXene复合材料中包括金属(M)团簇和MXene材料。

[权利要求 21] 一种气体传感材料的制备方法，其中，包括：
提供MXene与金属有机配合物的复合物，所述金属有机配合物为金属M与有机配体的配合物；
对所述复合物进行煅烧，得到M/MXene复合材料，所述M/MXene复合材料中包括金属(M)单原子和MXene材料；和/或所述M/MXene复合材料中包括金属(M)团簇和MXene材料。

[权利要求 22] 根据权利要求21所述的气体传感材料的制备方法，其中，所述对所述复合物进行煅烧包括：
所述煅烧的温度为 $700-1000^{\circ}\text{C}$ ；和/或
所述煅烧的时间为1-4h。

[权利要求 23] 根据权利要求21或22所述的气体传感材料的制备方法，其中，所述对所述复合物进行煅烧包括：
在保护气体氛围下对所述复合物进行煅烧，所述保护气体包括氩气、氢气、氮气中的一种或多种；和/或
在掺杂气体氛围下对所述复合物进行煅烧，所述掺杂气体包括氨气、硫化氢中的一种或多种。

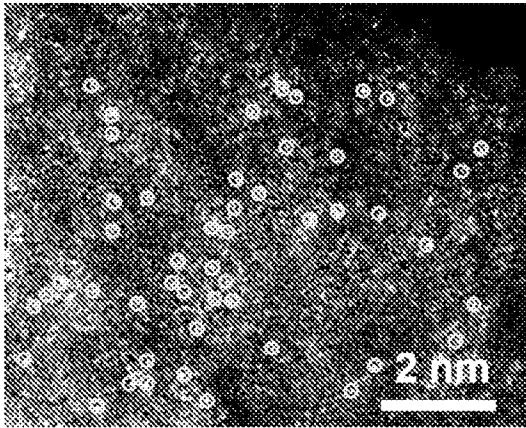
- [权利要求 24] 根据权利要求21至23任一项所述的气体传感材料的制备方法，其中，所述提供MXene与金属有机配合物的复合物包括：
将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合，搅拌反应，得到所述复合物。
- [权利要求 25] 根据权利要求24所述的气体传感材料的制备方法，其中，所述将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合包括：
将所述MXene溶液滴加入处于搅拌状态的所述金属有机配合物溶液中；
所述MXene溶液的滴加速度为1–20秒/滴。
- [权利要求 26] 根据权利要求24或25所述的气体传感材料的制备方法，其中，所述将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合之前包括：
将所述金属有机配合物与表面活性剂结合；和/或
将所述MXene溶液与表面活性剂结合。
- [权利要求 27] 根据权利要求26所述的气体传感材料的制备方法，其中，
所述表面活性剂包括十六烷基三甲基溴化铵。
- [权利要求 28] 根据权利要求27所述的气体传感材料的制备方法，其中，所述将金属有机配合物与表面活性剂结合包括：
提供金属有机配合物前驱体和十六烷基三甲基溴化铵；
将所述金属有机配合物前驱体和十六烷基三甲基溴化铵混合反应，
得到结合有十六烷基三甲基溴化铵的金属有机配合物。
- [权利要求 29] 根据权利要求24至28任一项所述的气体传感材料的制备方法，其中，所述将金属有机配合物溶液与MXene溶液混合之前包括：
提供金属有机配合物前驱体和掺杂前驱体；
将所述金属有机配合物前驱体和掺杂前驱体混合反应，得到带有掺杂元素的金属有机配合物。
- [权利要求 30] 一种气体传感材料的制备方法，其中，包括：
对MXene材料前驱体进行刻蚀，得到带有缺陷空位的MXene材料；

将金属有机配合物与所述带有缺陷空位的MXene材料复合反应，得到M/MXene复合材料，所述M/MXene复合材料中包括金属(M)单原子和MXene材料；和/或所述M/MXene复合材料中包括金属(M)团簇和MXene材料。

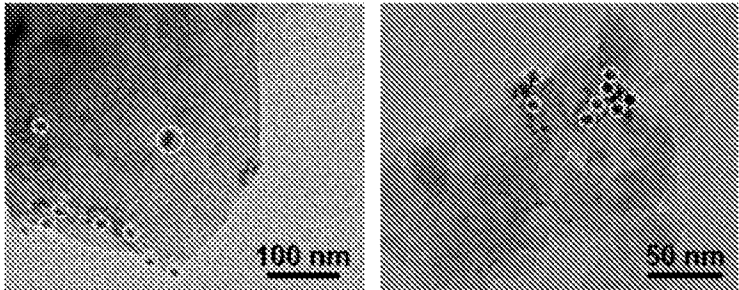
[权利要求 31] 一种气体传感器，其中，包括如权利要求20所述的气体传感材料；或包括利用如权利要求21至30任一项所述的方法制得的气体传感材料。

[权利要求 32] 一种用电设备，其中，包括权利要求1至19任一项所述的电池。

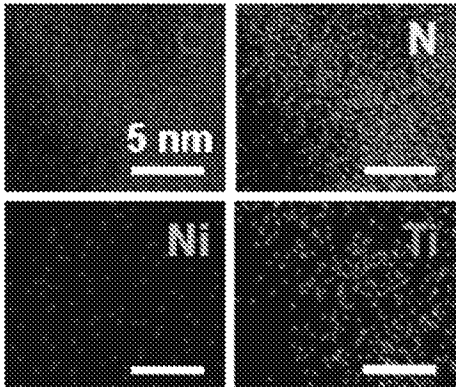
[图 1]



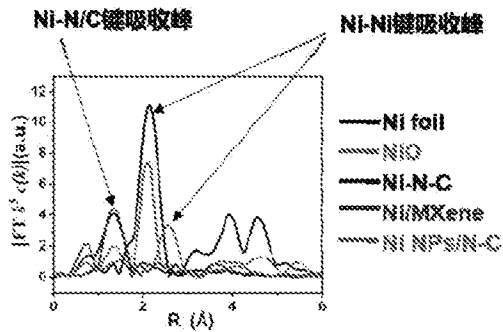
[图 2]



[图 3]



[图 4]



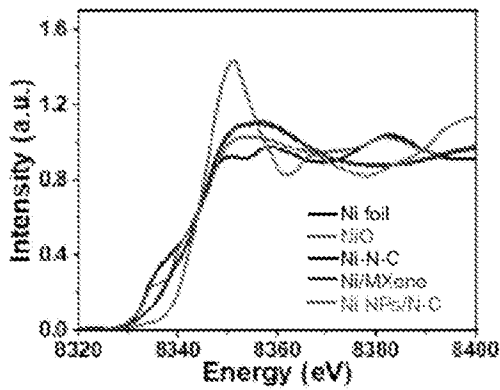
细则 26,
22.10.2024

细则 26,
22.10.2024

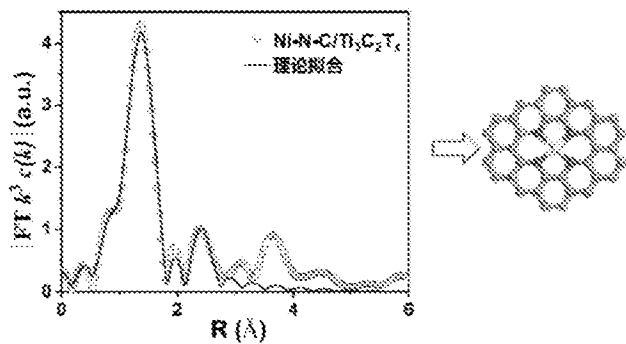
细则 26,
22.10.2024

细则 26,
22.10.2024

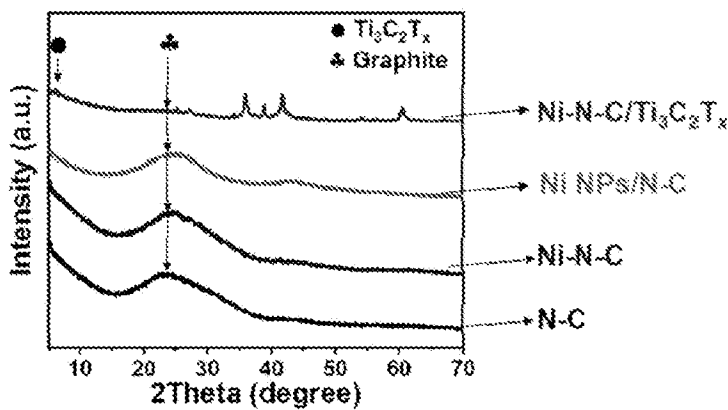
[图 5]



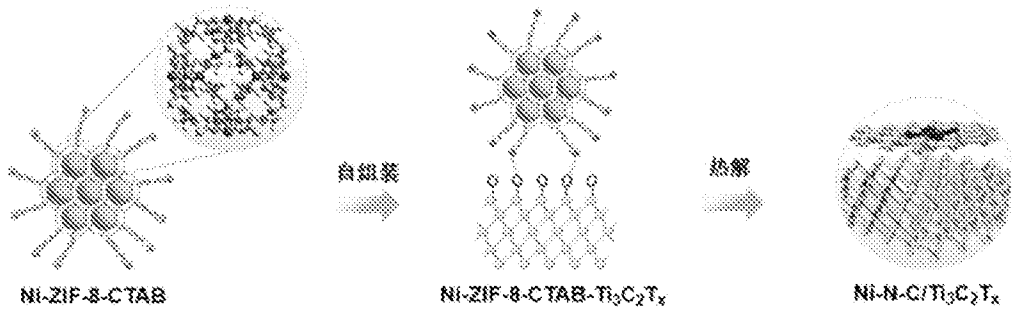
[图 6]



[图 7]



[图 8]

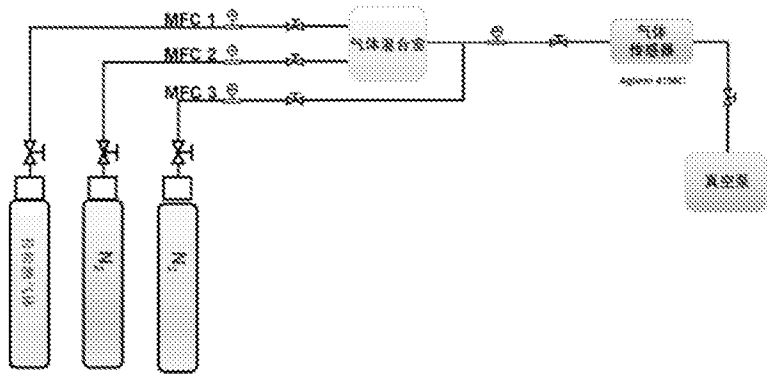


细则 26,
22.10.2024

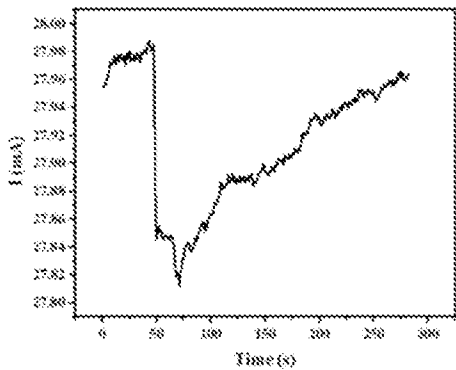
细则 26,
22.10.2024

细则 26,
22.10.2024

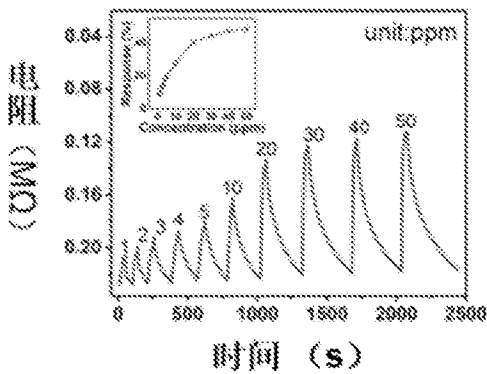
[图 9]



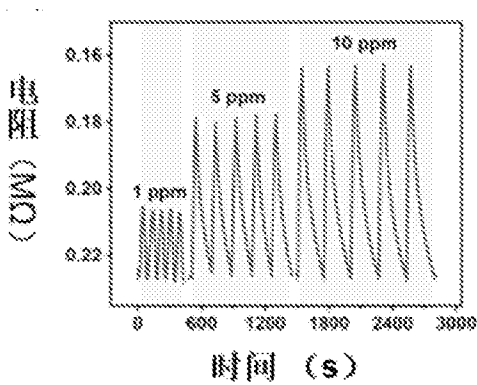
[图 10]



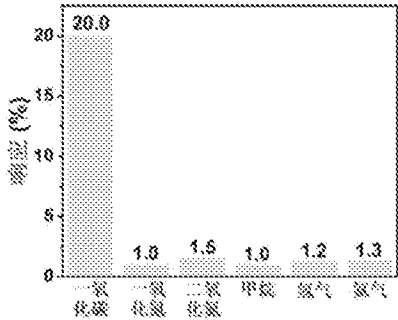
[图 11]



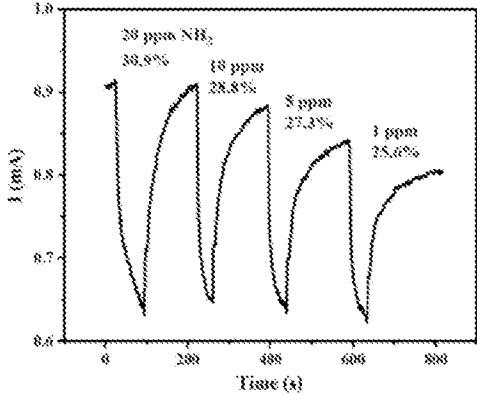
[图 12]



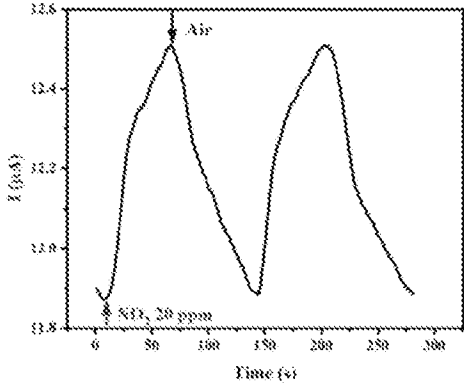
[图 13]



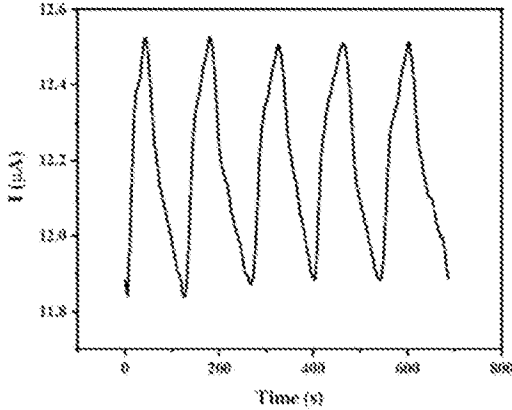
[图 14]



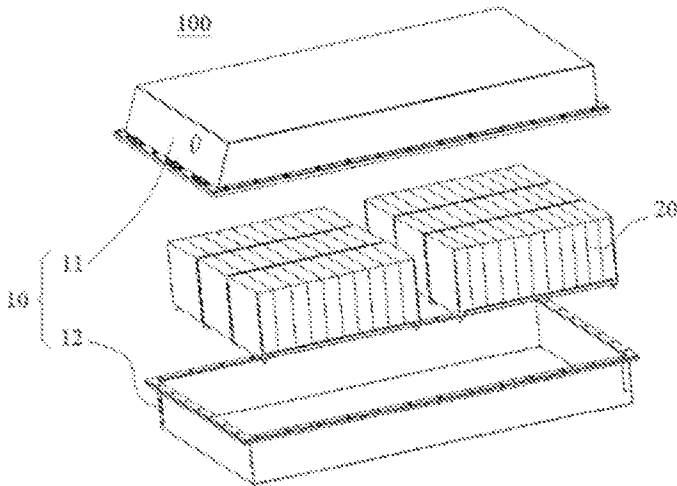
[图 15]



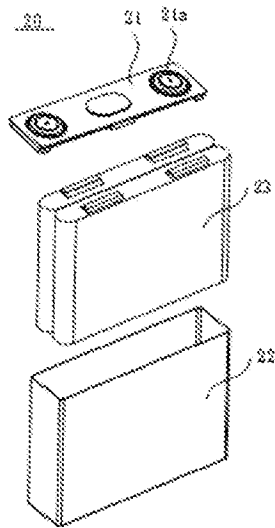
[图 16]



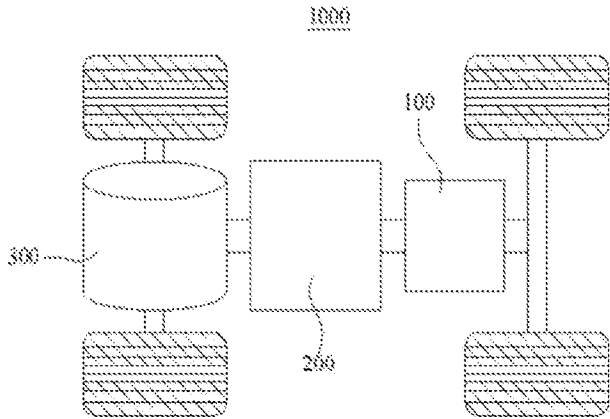
[图 17]



[图 18]



[图 19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/117569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N27/12(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) IPC: G01N27 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) CNTXT, CNKI, 百度学术, BAIDU SCHOLAR: 电池, 传感, 气敏, 气体敏感, 敏感, 金属单原子, 金属团簇, 金属氮化合物, 金属碳化合物, 金属碳/氮化合物, 金属碳氮化合物, 煅烧, 高温, 炉, 刻蚀, 蚀刻, 铁磁, 铁, 钴, 镍, 铬, 金, 铂, 锰, 钪, 铜, 锌, 铈, 银, 钇; WOTXT, USTXT, EPTXT, Web_of_Science: battery, sensing, gas sensitive, sensitive, metal monatomic, metal cluster, MXene, Ti2CTx, Ti3C2Tx, Ti3CNTx, metal nitrogen compound, metal carbon compound, metal carbon/nitrogen compound, metal carbon nitrogen compound, calcination, high temperature, furnace, etch, ferromagnetic, Fe, iron, Co, cobalt, Ni, nickel, Cr, chromium, Au, gold, Pt, platinum, Mn, manganese, Pd, Palladium, Cu, copper, Zn, zinc, Ir, iridium, Ag, silver, Ru, ruthenium		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	张帅文 (ZHANG, Shuaiwen). "柔性多功能传感器设计, 制备及其敏感性能研究 (Non-official translation: Design, Preparation and Sensitive Performance of Flexible Multifunctional Sensors)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 信息科技辑 (China Master's Theses Full-Text Database, Information & Technology), No. 03, 15 March 2024 (2024-03-15), I140-543 pages 31-46	1, 7-8, 10-20, 31-32
X	CN 115808454 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 17 March 2023 (2023-03-17) description, paragraphs 6-74, and figures 1-10	1, 7-20, 31-32
Y	CN 115808454 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 17 March 2023 (2023-03-17) description, paragraphs 6-74, and figures 1-10	30
☒ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 01 November 2024		Date of mailing of the international search report 28 November 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		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.
X	CN 115468995 A (HENAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 December 2022 (2022-12-13) description, paragraphs 3-94, and figures 1-13	1, 7-11, 15-19, 31-32
Y	CN 115468995 A (HENAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 December 2022 (2022-12-13) description, paragraphs 3-94, and figures 1-13	30
A	CN 115354356 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 18 November 2022 (2022-11-18) entire document	1-32
A	US 10967363 B1 (IOWA STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION, INC. et al.) 06 April 2021 (2021-04-06) entire document	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/117569

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	115808454	A	17 March 2023	None	
CN	115468995	A	13 December 2022	None	
CN	115354356	A	18 November 2022	None	
US	10967363	B1	06 April 2021	None	

A. 主题的分类

G01N27/12(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)

IPC: G01N27

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))

CNTEXT,CNKI,百度学术:电池,传感,气敏,气体敏感,敏感,金属单原子,金属团簇,金属氮化合物,金属碳化合物,金属碳/氮化合物,金属碳氮化合物,煅烧,高温,炉,刻蚀,蚀刻,铁磁,铁,钴,镍,铬,金,铂,锰,钼,铜,锌,铋,银,钇; WOTXT,USTXT,EPTXT, Web_of_Science: battery, sensing, gas sensitive, sensitive, metal monatomic, metal cluster, MXene, Ti2CTx,Ti3C2Tx,Ti3CNTx, metal nitrogen compound, metal carbon compound, metal carbon/nitrogen compound, metal carbon nitrogen compound, calci-nation, high temperature, furnace, etch, ferromagnetic, Fe,iron, Co,cobalt, Ni,nickel, Cr,chromium, Au,gold, Pt,platinum, Mn, manganese, Pd,Palladium, Cu,copper, Zn,zinc, Ir,iridium, Ag,silver,Ru,ruthenium

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	张帅文. "柔性多功能传感器设计、制备及其敏感性能研究" 《中国优秀硕士学位论文全文数据库 信息科技辑》, 第03期, 2024年3月15日 (2024 - 03 - 15), I140-543 第31-46页	1,7-8,10-20,31-32
X	CN 115808454 A (华东理工大学等) 2023年3月17日 (2023 - 03 - 17) 说明书第6-74段、图1-10	1,7-20,31-32
Y	CN 115808454 A (华东理工大学等) 2023年3月17日 (2023 - 03 - 17) 说明书第6-74段、图1-10	30
X	CN 115468995 A (河南工业大学) 2022年12月13日 (2022 - 12 - 13) 说明书第3-94段、图1-13	1,7-11,15-19,31-32
Y	CN 115468995 A (河南工业大学) 2022年12月13日 (2022 - 12 - 13) 说明书第3-94段、图1-13	30

☒ 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

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"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

2024年11月1日

国际检索报告邮寄日期

2024年11月28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

左小刘

电话号码 (+86) 020-28957032

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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
A	CN 115354356 A (华南理工大学) 2022年11月18日 (2022 - 11 - 18) 全文	1-32
A	US 10967363 B1 (UNIV IOWA STATE RES FOUND INC等) 2021年4月6日 (2021 - 04 - 06) 全文	1-32

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/117569

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	115808454	A	2023年3月17日	无	
CN	115468995	A	2022年12月13日	无	
CN	115354356	A	2022年11月18日	无	
US	10967363	B1	2021年4月6日	无	