

(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 2020/147290 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/097437

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 24 日 (24.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910036504.1 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)。 孙宏阳(SUN, Hongyang); 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)。 王炳春(WANG, Bingchun); 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)。 汪达(WANG, Da); 中国广东省江门市蓬江区东成村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。 张弛(ZHANG, Chi); 中国广东省江门市蓬江区东成村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。 刘争(LIU, Zheng); 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)。 温锦秀(WEN, Jinxiu); 中国广东省江门市蓬江区东成村 22 号, Guangdong 529000 (CN)。

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

(54) 发明名称: 一种碲掺杂MXene材料及其制备方法和应用

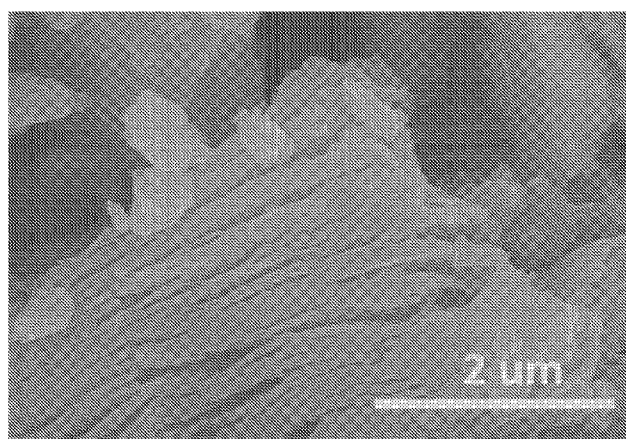


图 2

(57) Abstract: Disclosed are a tellurium-doped MXene material and a preparation method therefor. The method comprises the following steps: (1) adding MXene and a tellurium source according to a mass ratio of 1 : 1-5 in two quartz arks, respectively; (2) placing the two quartz arks in a tube furnace, in which a quartz ark filled with the tellurium source is located on an intake side, a quartz ark filled with the MXene is located on an outlet side, and the interval between the two quartz arks is 1-5 cm; (3) under the protection of an inert gas with a gas flow rate of 70-300 ml/min, heating to 300-500 ° C at a heating rate of 3-8 ° C/min, maintaining the temperature for 3-5 hours, and then cooling same to room temperature; and (4) collecting a solid in the quartz ark located on the outlet side, so as to obtain the tellurium-doped MXene material. The tellurium-doped MXene material prepared in the present invention can greatly improve the specific capacity and cycle stability performance of a sodium ion battery, and the preparation method is simple, safe and environmentally friendly, which is suitable for large-scale application.



WO 2020/147290 A1

陈梅(CHEN, Mei); 中国广东省江门市蓬江区东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。 曾庆光(ZENG, Qingguang); 中国广东省江门市蓬江区东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。 彭章泉(PENG, Zhangquan); 中国广东省江门市蓬江区东成村22号, Guangdong 529000 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司(JIAQUAN IP LAW FIRM); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910郑勇, Guangdong 510627 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种碲掺杂MXene材料及其制备方法, 包括以下步骤: (1)将MXene和碲源按照质量比为1:1~5分别加入两个石英方舟中; (2)将两个石英方舟放置在管式炉中, 其中, 盛放碲源的石英方舟位于进气侧, 盛放MXene的石英方舟位于出气侧, 两方舟间隔1-5cm; (3)在气体流速为70-300ml/min的惰性气体保护下, 以3~8℃/min的升温速度加热至300-500℃, 保温3-5小时后冷至室温; (4)收集位于出气侧的石英方舟中的固体, 即得到碲掺杂MXene材料。本发明制备的碲掺杂的MXene材料可极大提高钠离子电池的比容量、循环稳定性能, 且制备方法简单, 安全环保, 适合大规模应用。

一种碲掺杂 MXene 材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于新能源技术领域，具体涉及一种碲掺杂 MXene 的制备方法及其在钠离子电池中的应用。

背景技术

最早商用成功的锂离子电池在储能领域一直占据着主导地位，但随着二次电池使用越加广泛，锂离子电池的固有缺陷，如锂资源储量有限、资源分布不均衡、成本居高不下等问题逐渐引起人们的担忧。随着新能源行业的发展，寻找成本更低、含量更丰富的替代品越发紧迫。

钠存储丰富，钠离子电池（SIB）因其低成本和合适的氧化还原电位（相对于标准氢电极为 2.71V）的显著优点而有望取代锂离子电池（LIB），成为新一代二次电池。钠离子半径大于锂离子半径，在锂离子电池得到广泛应用的石墨材料的层间距较小， Na^+ 插嵌能力差，并不适用于钠离子电池。

MXene 材料是一个新的二维金属碳化物和碳氮化物系列，其中 M 是过渡金属，A 是 IIIA 族或 IVA 族并且 X 是 C 和/或 N，经氢氟酸刻蚀，可形成含有羟基、氧和氟的官能团的纳米片状材料，多种化学成分和丰富的官能团赋予 MXenes 优异的亲水表面和良好的导电性能，因而在储能领域表现出巨大的潜力。与传统碳材料相比，钠离子电池的电化学性能仍存在巨大提升空间。

此外在现有电池行业中，制备钠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、更安全环保的碲掺杂 MXene 材料及其钠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碲掺杂 MXene 材料。本发明的另一目的在于提供上述碲掺杂 MXene 材料的制备方法。进一步的，本发明提供一种碲掺杂 MXene 材料的应用，将所述碲掺杂 MXene 材料用作钠离子电池负极。

本发明采用以下技术方案：

一种碲掺杂 MXene 材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）将 MXene 和碲源按照质量比为 1：1~5（例如 1：2、1：3、1：4）分别加入两个石

英方舟中；

(2) 将两个石英舟放置在管式炉中，其中，盛放碲源的石英方舟位于进气侧，盛放 MXene 的石英方舟位于出气侧，两方舟间隔 1-5cm（例如 2、3、4cm）；

(3) 在气体流速为 70-300 ml/min（例如 80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300 ml/min）的惰性气体保护下，以 3~8°C/min 的升温速度加热至 300-500°C，保温 3-5 小时后冷至室温；

(4) 收集位于出气侧的石英方舟中的固体，即得到碲掺杂 MXene 材料。

进一步地，所述碲源为碲粉、亚碲酸钠中的至少一种。优选粒径为 50-150 目（例如 80、100、120 目）的碲粉，优选纯度为 99.99%。

所述 MXene 为 $Ti_3C_2T_x$ 、 $Mo_3C_2T_x$ 、 $V_3C_2T_x$ 、 $Ti_3N_2T_x$ 、 $Mo_3N_2T_x$ 、 $V_3N_2T_x$ 、 Ti_2CT_x 中的一种或多种，可选 $Ti_3N_2T_x$ ，可选 $V_3C_2T_x$ ，可选 $V_3N_2T_x$ ，优选质量比为 4~9:1 的 $Ti_3C_2T_x$ 和 $V_3C_2T_x$ ，可选 $Ti_3C_2T_x$ 、 $V_3N_2T_x$ 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，所述碲掺杂 MXene 材料中碲掺杂量为 0.5 wt%-15 wt%。

进一步优选地，所述碲掺杂 MXene 材料中碲掺杂量为 1.5 wt%-10 wt%，例如 1.5 wt%-5 wt%，例如 5 wt%-9 wt%。

进一步地，所述惰性气体为 Ar。

进一步地，步骤（3）中在气体流速为 220-300 ml/min（例如 250 ml/min）的惰性气体保护下，以 4~6°C/min（例如 5°C/min）的升温速度加热至 350-450°C，保温 3-5 小时后冷至室温。

一种碲掺杂 MXene 材料的制备方法制备得到的碲掺杂 MXene 材料。

一种碲掺杂 MXene 材料的应用，将所述碲掺杂 MXene 材料用于钠离子电池负极。将碲掺杂 MXene 与碳黑、粘结剂按 8:1:1 的比例（质量比）混合，均匀涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，用于钠离子电池负极，可极大提高钠离子电池的比容量、循环稳定性能。该材料制备方法简单，安全环保，适合大规模应用。

碲原子半径大于 S 原子，在掺入 MXene 后，层间距更宽、活性位点更多，显著提高钠离子电池性能。

本发明的有益效果：

(1) 本发明制备的碲掺杂的 MXene 材料可极大提高钠离子电池的比容量、循环稳定性能；

(2) 本发明的制备方法简单，安全环保，适合大规模应用。

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 2 中碲掺杂 MXene 材料的扫描电镜图；

图 3 是对比例 1 中未掺杂 MXene 钠离子电池负极循环性能图；

图 4 是实施例 2 中碲掺杂 MXene 钠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

一种碲掺杂 MXene 材料的制备方法，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 碲粉分别加入两个石英方舟中，并将两个石英方舟放置在管式炉中间位置，其中盛放碲粉的方舟位于进气侧，盛放 MXene 的方舟位于出气侧，两方舟间隔 1 cm；

(2) 在气体流速为 70 ml/min 的惰性气体保护下，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 300°C ，保温 3 小时后随炉冷至室温；

(3) 收集位于出气侧的方舟中的固体，即得到碲掺杂 MXene 材料。

(4) 将 (3) 所得的碲掺杂 MXene 与碳黑、粘结剂按 8:1:1 的比例（质量比）混合，均匀涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，用于钠离子电池负极。

本实施例掺杂后的 MXene 比表面积为 $141.3\text{ m}^2/\text{g}$ ，层间距为 0.71 nm，碲原子含量为 0.7%，远大于未掺杂 MXene 的比表面积 ($33.7\text{ m}^2/\text{g}$)、层间距 (0.64 nm)，掺杂的 MXene 钠离子电池负极的在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 198.1 mAh/g ，是未掺杂 MXene 钠离子电池负极 (107.2 mAh/g) 的 1.85 倍。

实施例 2

一种碲掺杂 MXene 材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 称取 50 mg 的 MXene 材料 ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 和 150 mg 碲粉分别加入两个石英方舟中，并将两个石英方舟放置在管式炉中间位置，其中盛放碲粉的方舟位于进气侧，盛放 MXene 的方舟位于出气侧，两方舟间隔 3 cm；

(2) 在气体流速为 180 ml/min 的惰性气体保护下，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 400°C ，保温 4 小时后随炉冷至室温；

(3) 收集位于出气侧的方舟中的固体，即得到碲掺杂 MXene 材料。

(4) 将 (3) 所得的碲掺杂 MXene 与碳黑、粘结剂按 8:1:1 的比例（质量比）混合，均匀涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，用于钠离子电池负极。

本实施例掺杂后的 MXene 比表面积为 $327.8\text{ m}^2/\text{g}$ ，层间距为 0.79 nm，碲原子含量为 3.1%，

远大于未掺杂 MXene 的比表面积 ($33.7 \text{ m}^2/\text{g}$)、层间距 (0.64 nm)，图 4 所示掺杂的 MXene 钠离子电池负极在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 332.5 mAh/g ，是图 3 所示未掺杂 MXene 钠离子电池负极 (107.2 mAh/g) 的 3.1 倍。

实施例 3

一种碲掺杂 MXene 材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 称取 50 mg 的 MXene 材料 (Ti_2CT_x) 和 250 mg 碲粉分别加入两个石英方舟中，并将两个石英方舟放置在管式炉中间位置，其中盛放碲粉的方舟位于进气侧，盛放 MXene 的方舟位于出气侧，两方舟间隔 5 cm ；

(2) 在气体流速为 300 ml/min 的惰性气体保护下，以 5°C/min 的升温速率加热至 500°C ，保温 5 小时后随炉冷至室温；

(3) 收集位于出气侧的方舟中的固体，即得到碲掺杂 MXene 材料。将 (3) 所得的碲掺杂 MXene 与碳黑、粘结剂按 $8:1:1$ 的比例 (质量比) 混合，均匀涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，用于钠离子电池负极。

本实施例掺杂后的 MXene 比表面积为 $289.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，层间距为 0.78 nm ，碲原子含量为 9.6% ，远大于未掺杂 MXene 的比表面积 ($33.7 \text{ m}^2/\text{g}$)、层间距 (0.64 nm)，掺杂的 MXene 钠离子电池负极在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 289.4 mAh/g ，是未掺杂 MXene 钠离子电池负极 (107.2 mAh/g) 的 2.7 倍。

实施例 4

一种碲掺杂 MXene 材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 称取 50 mg 的 MXene 材料 ($40 \text{ mg Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $10 \text{ mg V}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 和 150 mg 碲粉分别加入两个石英方舟中，并将两个石英方舟放置在管式炉中间位置，其中盛放碲粉的方舟位于进气侧，盛放 MXene 的方舟位于出气侧，两方舟间隔 2 cm ；

(2) 在气体流速为 230 ml/min 的惰性气体保护下，以 4°C/min 的升温速率加热至 380°C ，保温 4 小时后随炉冷至室温；

(3) 收集位于出气侧的方舟中的固体，即得到碲掺杂 MXene 材料。

(4) 将 (3) 所得的碲掺杂 MXene 与碳黑、粘结剂按 $8:1:1$ 的比例 (质量比) 混合，均匀涂覆在集流体上，经真空干燥、切片后，用于钠离子电池负极。

本实施例掺杂的 MXene 钠离子电池负极在 100 mA/g 的电流密度下，循环 100 圈后的可逆容量为 370.1 mAh/g ，是未掺杂 MXene 钠离子电池负极 (107.2 mAh/g) 的 3.5 倍。

实施例 5

一种碲掺杂 MXene 材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 称取 50 mg 的 MXene 材料 ($V_3C_2T_x$) 和 100 mg 碲粉分别加入两个石英方舟中, 并将两个石英方舟放置在管式炉中间位置, 其中盛放碲粉的方舟位于进气侧, 盛放 MXene 的方舟位于出气侧, 两方舟间隔 3 cm;

(2) 在气体流速为 260 ml/min 的惰性气体保护下, 以 6°C/min 的升温速率加热至 420 °C, 保温 3 小时后随炉冷至室温;

(3) 收集位于出气侧的方舟中的固体, 即得到碲掺杂 MXene 材料。

(4) 将 (3) 所得的碲掺杂 MXene 与碳黑、粘结剂按 8:1:1 的比例 (质量比) 混合, 均匀涂覆在集流体上, 经真空干燥、切片后, 用于钠离子电池负极。

本实施例掺杂的 MXene 钠离子电池负极在 100 mA/g 的电流密度下, 循环 100 圈后的可逆容量为 353.1 mAh/g, 是未掺杂 MXene 钠离子电池负极 (107.2 mAh/g) 的 3.3 倍。

对比例 1: 未掺杂 MXene 钠离子电池负极, 使用未掺杂 MXene 制备钠离子电池负极的过程同实施例 2。

表 1: 性能测试

		比表面积 (m^2/g)	层间距 (nm)	碲原子含量 质量分数 (%)	循环 100 圈后的 稳定容量 (mAh/g)
对比例 1	未掺杂 MXene	33.7	0.64	0	107.2
实施例 1	碲掺杂 MXene	141.3	0.71	0.7	198.1
实施例 2	碲掺杂 MXene	327.8	0.79	3.1	332.5
实施例 3	碲掺杂 MXene	289.1	0.78	9.6	289.4
实施例 4	碲掺杂 MXene	362.7	0.77	4.5	370.1
实施例 5	碲掺杂 MXene	350.4	0.78	3.8	353.1

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. 一种碲掺杂 MXene 材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:
 - (1) 将 MXene 和碲源按照质量比为 1: 1~5 分别加入两个石英方舟中;
 - (2) 将两个石英舟放置在管式炉中, 其中, 盛放碲源的石英方舟位于进气侧, 盛放 MXene 的石英方舟位于出气侧, 两方舟间隔 1-5cm;
 - (3) 在气体流速为 70-300 ml/min 的惰性气体保护下, 以 3~8°C/min 的升温速度加热至 300-500°C, 保温 3-5 小时后冷却至室温;
 - (4) 收集位于出气侧的石英方舟中的固体, 即得到碲掺杂 MXene 材料。
2. 根据权利要求 1 所述的碲掺杂 MXene 材料的制备方法, 其特征在于, 所述碲源为碲粉、亚碲酸钠中的至少一种。
3. 根据权利要求 1 所述的碲掺杂 MXene 材料的制备方法, 其特征在于, 所述 MXene 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{Mo}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{V}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{Ti}_3\text{N}_2\text{T}_x$ 、 $\text{Mo}_3\text{N}_2\text{T}_x$ 、 $\text{V}_3\text{N}_2\text{T}_x$ 、 Ti_2CT_x 中的一种或多种。
4. 根据权利要求 1 所述的碲掺杂 MXene 材料的制备方法, 其特征在于, 所述碲掺杂 MXene 材料中碲掺杂量为 0.5 wt%-15 wt%。
5. 根据权利要求 1 所述的碲掺杂 MXene 材料的制备方法, 其特征在于, 所述碲掺杂 MXene 材料中碲掺杂量为 1.5 wt%-10 wt%。
6. 根据权利要求 1 所述的碲掺杂 MXene 材料的制备方法, 其特征在于, 所述惰性气体为 Ar。
7. 根据权利要求 1 所述的碲掺杂 MXene 材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 (3) 中在气体流速为 220-300 ml/min 的惰性气体保护下, 以 4~6°C/min 的升温速度加热至 350-450°C, 保温 3-5 小时后冷却至室温。
8. 一种碲掺杂 MXene 材料, 其特征在于, 所述碲掺杂 MXene 材料由权利要求 1-7 中任一项所述的制备方法制备得到。
9. 一种根据权利要求 8 所述的碲掺杂 MXene 材料的应用, 其特征在于, 将所述碲掺杂 MXene 材料用于钠离子电池负极。

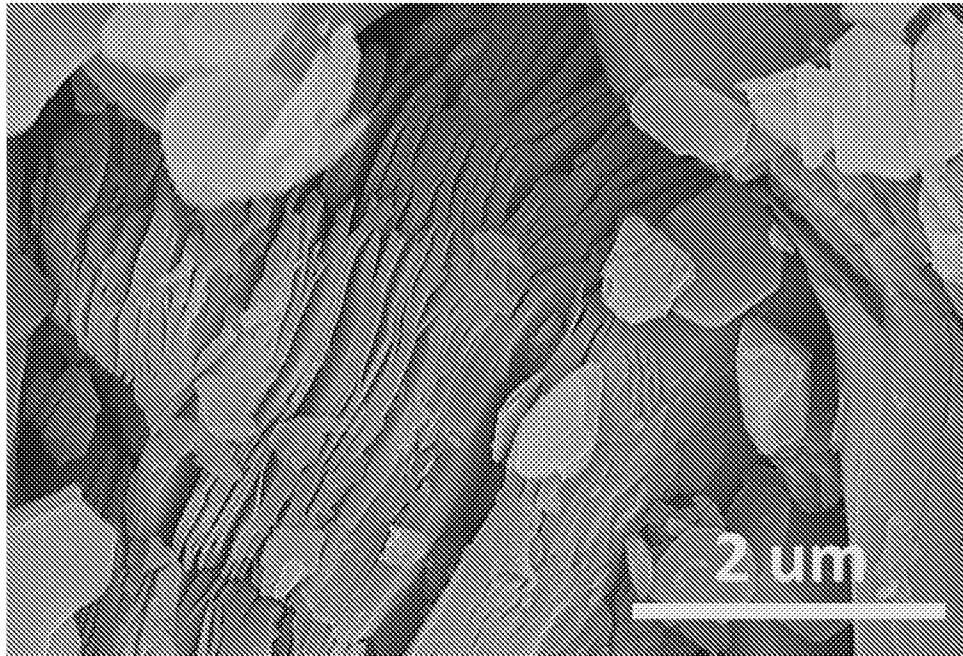


图 1

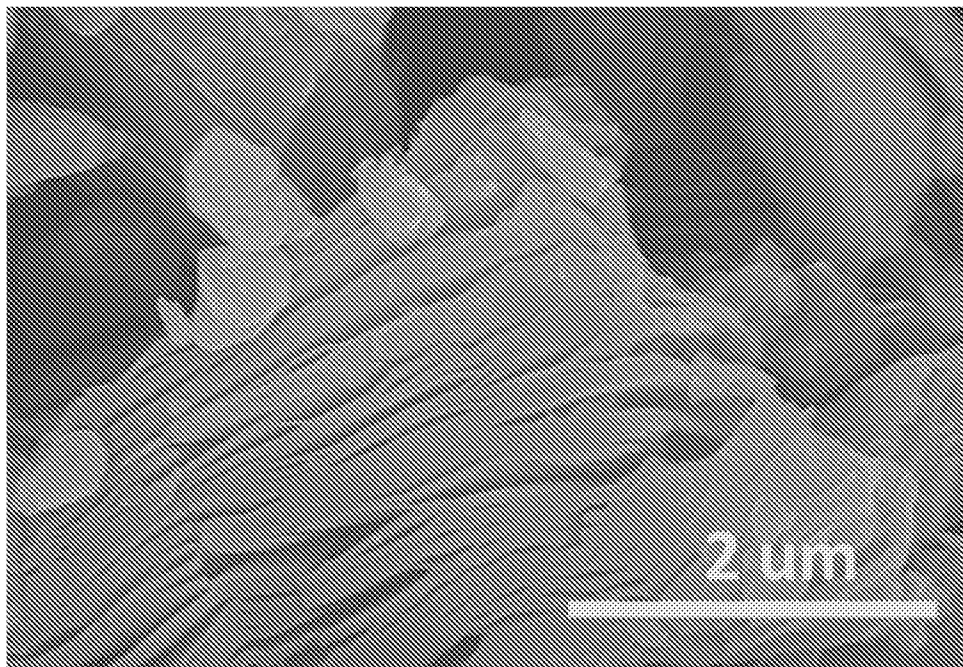


图 2

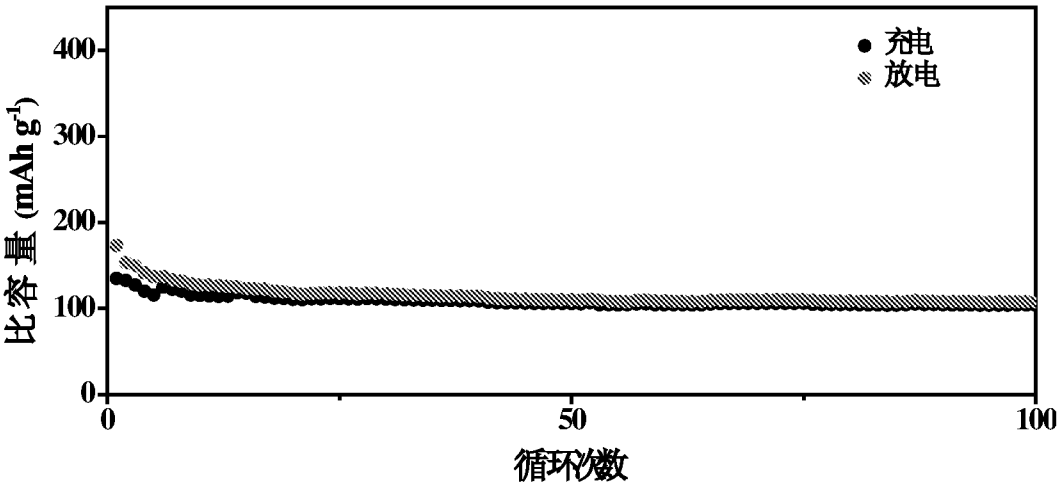


图 3

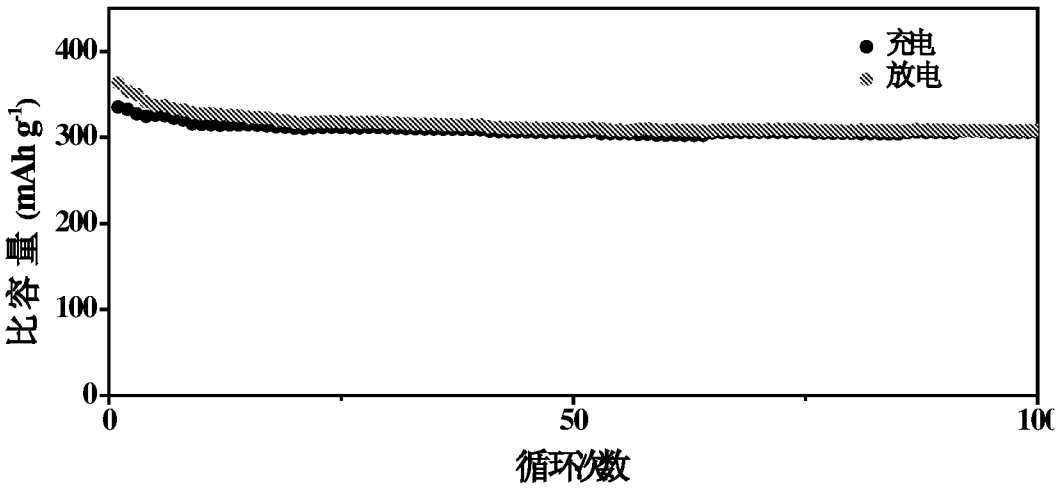


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/097437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/-, H01M 10/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, DWPI, SIPOABS, CNKI: 碲, 复合, 纳米, Te, composite, MXene, nanometre

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108516528 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 11 September 2018 (2018-09-11) description, paragraph [0083]	1-9
Y	CN 102280627 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 December 2011 (2011-12-14) description, paragraphs [0029]-[0031]	1-9
PX	CN 109786743 A (WUYI UNIVERSITY) 21 May 2019 (2019-05-21) claims 1-9	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2019

Date of mailing of the international search report

24 October 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/097437

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108516528	A	11 September 2018	None			
CN	102280627	A	14 December 2011	KR	20110135622	A	19 December 2011
				JP	2011258541	A	22 December 2011
				JP	5228033	B2	03 July 2013
				EP	2395583	A1	14 December 2011
				US	2011305952	A1	15 December 2011
				KR	101108189	B1	31 January 2012
				US	8592087	B2	26 November 2013
				EP	2395583	B1	01 April 2015
CN	109786743	A	21 May 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/097437

A. 主题的分类 H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 4/-, H01M 10/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, DWPI, SIPOABS, CNKI: 碲, 复合, 纳米, Te, composite, MXene, nanometre		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 108516528 A (大连理工大学) 2018年 9月 11日 (2018 - 09 - 11) 说明书第[0083]段	1-9
Y	CN 102280627 A (三星SDI株式会社) 2011年 12月 14日 (2011 - 12 - 14) 说明书第[0029-0031]段	1-9
PX	CN 109786743 A (五邑大学) 2019年 5月 21日 (2019 - 05 - 21) 权利要求1-9	1-9
☐ 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 2019年 10月 17日		国际检索报告邮寄日期 2019年 10月 24日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 马冬娜 电话号码 62411615

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/097437

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108516528	A	2018年 9月 11日	无			
CN	102280627	A	2011年 12月 14日	KR	20110135622	A	2011年 12月 19日
				JP	2011258541	A	2011年 12月 22日
				JP	5228033	B2	2013年 7月 3日
				EP	2395583	A1	2011年 12月 14日
				US	2011305952	A1	2011年 12月 15日
				KR	101108189	B1	2012年 1月 31日
				US	8592087	B2	2013年 11月 26日
				EP	2395583	B1	2015年 4月 1日
CN	109786743	A	2019年 5月 21日	无			