

钠离子电池中空结构 CoSe₂/C 负极材料的制备 及储钠性能研究

王 晶¹, 徐守冬¹, 卢中华¹, 赵壮壮¹, 陈 良², 张 鼎², 郭春丽³

(太原理工大学 1. 化学工程与技术学院; 2. 化学学院; 3. 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 过渡金属硒化物具有较高的理论比容量和良好的导电能力, 是钠离子电池潜在的负极材料, 但其在电化学过程中会发生较大体积变化, 循环寿命不佳, 发展受到了限制。为缓解上述问题, 本研究以金属有机框架材料 ZIF-67 为前驱体, 用单宁酸(Tannic acid, TA)将 ZIF-67 刻蚀为空心结构, 再通过碳化、硒化制备出以碳为骨架的纳米中空 CoSe₂ 材料(H-CoSe₂/C), 相较于未经刻蚀处理的 CoSe₂ 材料(CoSe₂/C), H-CoSe₂/C 表现出更好的储钠性能, 特别是循环稳定性得到显著提高。50 mA·g⁻¹ 电流密度下, 经过 350 次循环, 可逆比容量保持在 383.4 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 83.6%; 在 500 mA·g⁻¹ 电流密度下, 经过 350 次循环后容量保持率仍能达到 72.2%。本研究表明, 中空结构能够提供足够的空间以缓解材料在电化学过程中的体积变化, 进而提高电极材料的循环性能。

关 键 词: 钠离子电池; 负极材料; 金属有机框架材料; CoSe₂; 空心结构

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Hollow-structured CoSe₂/C Anode Materials: Preparation and Sodium Storage Properties for Sodium-ion Batteries

WANG Jing¹, XU Shoudong¹, LU Zhonghua¹, ZHAO Zhuangzhuang¹,
CHEN Liang², ZHANG Ding², GUO Chunli³

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Chemistry, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Transition metal selenides (TMSs) with the merits of their versatile material species, ample abundance and high theoretical specific capacity have been regarded as attractive anode materials for sodium-ion batteries (SIBs). However, the large volume changes during the electrochemical reactions which result in limited cycle performance hinder their commercialization. Herein, the hollow structure composed of CoSe₂ and carbon skeleton (denoted as H-CoSe₂/C), derived from the metal organic framework material ZIF-67 using tannic acid as the etching agent, was used as the anode for SIBs. Owing to the unique hollow structure which can alleviate the volume change of the material, H-CoSe₂/C exhibited excellent sodium ions storage performances in terms of cycling stability. Com-

收稿日期: 2022-04-16; 收到修改稿日期: 2022-05-26; 网络出版日期: 2022-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(21606158, 21978193, 21706171, U1910210); 山西省回国留学人员科研资助项目(2022-049, 2020-048)

National Natural Science Foundation of China (21606158, 21978193, 21706171, U1910210); Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council of China (2022-049, 2020-048)

作者简介: 王 晶(1994-), 女, 硕士研究生. E-mail: 513570705@qq.com

WANG Jing (1994-), female, Master candidate. E-mail: 513570705@qq.com

通信作者: 徐守冬, 副教授. E-mail: xushoudong@tyut.edu.cn

XU Shoudong, associate professor. E-mail: xushoudong@tyut.edu.cn

pared with the solid counterpart, the reversible specific capacity of the H- CoSe_2/C electrode remains $383.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 350 cycles at a current density of $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ with the capacity retention of 83.6%. Even at $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, the capacity retention can still reach 72.2% after 350 cycles. This work manifests that hollow structure can provide enough space to alleviate the problem of volume changes for TMSs during the sodiation/desodiation process, thus the cycle performances can be improved.

Key words: sodium-ion battery; anode material; metal organic framework; CoSe_2 ; hollow structure

目前, 锂离子电池是便携电子设备和电动汽车领域的主要储能装置, 但由于锂资源存在储量有限、成本高等问题, 使锂离子电池的进一步发展受到限制。而钠和锂位于同一主族, 具有相似的理化性质, 且钠的储量丰富、成本低廉, 因此钠离子电池被视为大规模储能体系的“理想候选”^[1-2]。

钠离子电池负极材料根据存储机制可分为嵌入型、合金型和转化型负极材料。转化型材料比嵌入型材料具有更高的理论比容量, 同时其体积变化比合金型材料小, 是一种应用前景广阔的负极材料^[3]。其中基于转化反应机制的过渡金属硒化物的理论比容量和电导率相对较高, 更有利于转化反应, 是最具有潜力的钠离子电池负极材料之一^[4-6]。但是, 过渡金属硒化物在电化学反应过程中仍存在体积膨胀、电极粉化现象, 导致电化学性能下降。因此, 研究学者通常采用形貌调控^[7-8]及与高电子电导率材料复合^[9-10]等手段对过渡金属硒化物进行改性。

金属-有机框架材料(Metal Organic Frameworks, MOFs)由于其组成和结构具有可调控性, 是一种电极材料改性的理想模板^[11-12]。Yang 等^[13]以 ZIF-67 为基体, 制备了氮掺杂碳骨架与碳纳米管交织包裹 CoSe_2 纳米粒子的复合材料, 表现出优异的电化学性能。Xu 等^[14]选取不同 MOFs 作为前驱体制备了一系列不同形貌的碳包覆金属硒化物, 电化学测试结果表明碳包覆后的材料表现出更优的储钠性能。此外, 设计具有高活性位点的空心纳米结构也是提高材料电化学性能的有效方法^[15-16]。

过渡金属硒化物在电化学反应过程中会发生体积膨胀, 为了缓解体积膨胀造成电化学性能下降的问题, 本研究将从形貌调控和与高电子电导率材料复合两方面入手来解决。以 ZIF-67 金属有机框架材料为模板, 采用单宁酸将 ZIF-67 刻蚀为空心结构, 再通过碳化、硒化得到具有中空结构的 H- CoSe_2/C 复合材料。本研究进一步详细分析 H- CoSe_2/C 材料的结构、形貌、电极比容量衰减原因和容量存储机制。此外, 将 H- CoSe_2/C 负极材料与 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料匹配, 组装成纽扣全电池, 并测试其电化学性

能, 验证 H- CoSe_2/C 材料应用于储能系统的可行性。

1 实验方法

图 1 为 H- CoSe_2/C 和 CoSe_2/C 的制备示意图。将 ZIF-67 刻蚀、碳化和硒化后得到 H- CoSe_2/C ; ZIF-67 直接碳化、硒化后得到 CoSe_2/C 。

1.1 材料制备

ZIF-67 的制备: 将 4 mmol 2-甲基咪唑溶于 25 mL 甲醇溶液中, 再将 1 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL 甲醇溶液中, 混合两种溶液, 搅拌 30 min 后静置 24 h 。所得沉淀物用甲醇洗涤, 抽滤收集后, 置于 70°C 真空干燥箱中干燥 10 h , 得到 ZIF-67 材料。

单宁酸刻蚀 ZIF-67 材料(TA-Co)的制备: 将制备的 ZIF-67 分散在 20 mL 乙醇中, 倒入 300 mL $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 单宁酸的乙醇和去离子水混合溶液($V_{\text{水}}:V_{\text{乙醇}}=1:1$)。室温搅拌 10 min 后离心收集并用乙醇洗涤, 最后置于 70°C 烘箱中干燥。

空心 Co/C (H-Co/C)和实心 Co/C 材料的制备: 将已制备的 TA-Co 粉末放置于 Ar 气保护的管式炉中, 200°C 下保温 30 min , 再以 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 600°C , 保温 1 h , 自然冷却至室温, 制得 H-Co/C。将制备的 ZIF-67 按照同样的条件碳化, 得到 Co/C。

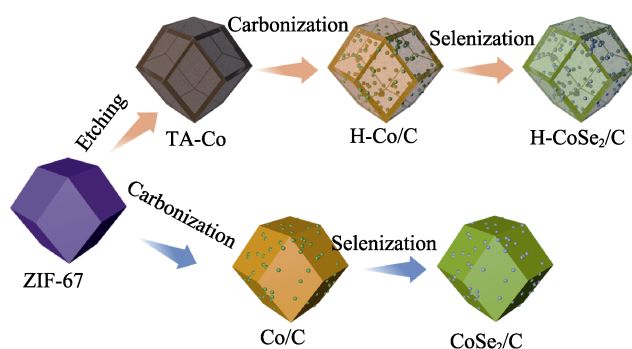


图 1 H- CoSe_2/C 和 CoSe_2/C 的制备示意图
Fig. 1 Schematic illustrations of preparation of H- CoSe_2/C and CoSe_2/C

H-CoSe₂/C 和 CoSe₂/C 材料的制备: 将 Se 粉和 H-Co/C 按质量比 1 : 1 研磨均匀, 然后置于 Ar 气保护的管式炉中, 以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率加热到 300 °C, 保温 12 h 后自然冷却至室温, 得到 H-CoSe₂/C。将 Se 粉和 Co/C 混合均匀, 经过同样的硒化处理过程, 制得 CoSe₂/C。

1.2 材料测试

采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM, TESCAN Mira 3)和透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM, JEOL JEM-2100F)观察所制备材料的微观形貌和结构。采用能量色散光谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS, EDXGENESIS 60S)分析材料表面元素分布。采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, Ultima IV)表征材料的晶体结构, 以 Cu K α 射线($\lambda=0.15416$ nm)为辐射源, 4 (°)·min⁻¹, 40 kV, 30 mA。采用 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, ESCA LAB250)分析材料表面元素及价态。采用拉曼光谱测试仪(Thermo Scientific DXR Raman Microscope)在 532 nm 激发波长下获得材料拉曼光谱, 扫描范围为 50~3500 cm⁻¹。

1.3 电极制备和电化学测量

将 H-CoSe₂/C、Super P 和羧甲基纤维素钠(质量比 7 : 2 : 1)与去离子水混合, 搅拌 3 h 后均匀涂覆在铜箔上, 并在 100 °C 真空干燥 8 h, 经辊压冲切制成电极片。钠片(或 Na_{0.44}MnO₂)为对电极, 玻璃纤维膜(GE-Whatman)为隔膜, 半电池和全电池的电解液均为 1 mol·L⁻¹ NaClO₄ 的碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate, EC)和碳酸丙烯酯(Propylene Carbonate, PC)溶液(体积比 1 : 1), 添加质量分数为 5% 的氟代碳酸乙烯酯(Fluoroethylene Carbonate, FEC)作为添加剂, 在充满高纯氩气的手套箱中组装 CR2025 扣式电池。采用电池分析仪系统(NEWARE)进行恒电流充放电测试。采用电化学工作站(上海辰华, CHI660E)进行循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)测试和电化学交流阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试。CV 曲线的测试电压范围为 0.01~3.0 V, 扫描速率为 0.1~1.5 mV·s⁻¹。EIS 测试的频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz, 振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌与结构表征分析

图 S1 和图 S2 为 H-CoSe₂/C 制备过程的各阶段

材料的 SEM 和 TEM 照片。所制备的 ZIF-67 具有菱形十二面体形貌, 表面较光滑, 内部呈实心结构(图 S1(a))。TA 刻蚀和碳化并没有改变其表面形貌(图 S1(b~c)), 但呈现中空结构(图 S2(b~c))。硒化后 CoSe₂ 颗粒附着在碳骨架外部和内部(图 S1(d)、图 S2(d)及图 2(a, b))。H-CoSe₂/C 的 HRTEM 照片如图 2(c)所示, 清晰的晶格条纹说明材料具有较高的结晶程度, 计算可得其晶格间距为 0.284 nm, 对应 CoSe₂ 的(101)晶面^[17-18]。由图 2(d) 的 EDS 谱图可知, C、Co 和 Se 元素分布均匀。图 S3(a, b)为未经 TA 刻蚀的 CoSe₂/C 材料的 SEM 和 TEM 照片, 可以看出材料表面较为粗糙且为实心结构。

图 3(a)为 ZIF-67、TA-Co 及 H-Co/C 的 XRD 图谱, 可以看出实验成功制备了 ZIF-67, 且谱图中没有杂峰^[18-19]。经过 TA 刻蚀后, TA-Co 中 ZIF-67 的衍射峰完全消失。后续碳化过程中, H-Co/C 的 TA 被焦解形成具有还原性质的碳, 钴被还原成金属态, 出现了 Co 的特征峰^[19-20]。图 3(b)为 H-CoSe₂/C 和 CoSe₂/C 的 XRD 图谱, 与 CoSe₂ 的标准谱峰(PDF 53-0449)一一对应^[13,21]。图 3(c)拉曼光谱中, H-CoSe₂/C 和 CoSe₂/C 具有相似的拉曼振动响应, 特别指出, 1350 和 1580 cm⁻¹ 附近的峰分别来自 sp³ 和 sp² 杂化碳的 D 带和 G 带^[21]。图 3(d)为 H-CoSe₂/C 的 C1s 精细 XPS 图谱, 结合能为 284.8、285.5 和 286.9 eV 的峰分别对应 C-C/C=C、C-O 和 O-C=O。在 Co2p XPS 图谱中(图 3(e)), 结合能为 778.9 和 780.7 eV 的

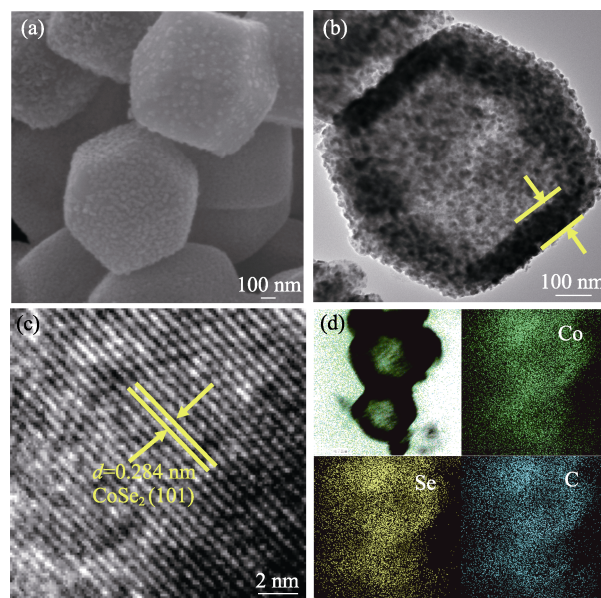


图 2 H-CoSe₂/C 的(a) SEM、(b) TEM、(c) HRTEM 照片及 (d) Co、Se 和 C 的 EDS 元素分布图

Fig. 2 (a) SEM, (b) TEM, (c) HRTEM images and (d) EDS elemental mappings of Co, Se, and C of H-CoSe₂/C

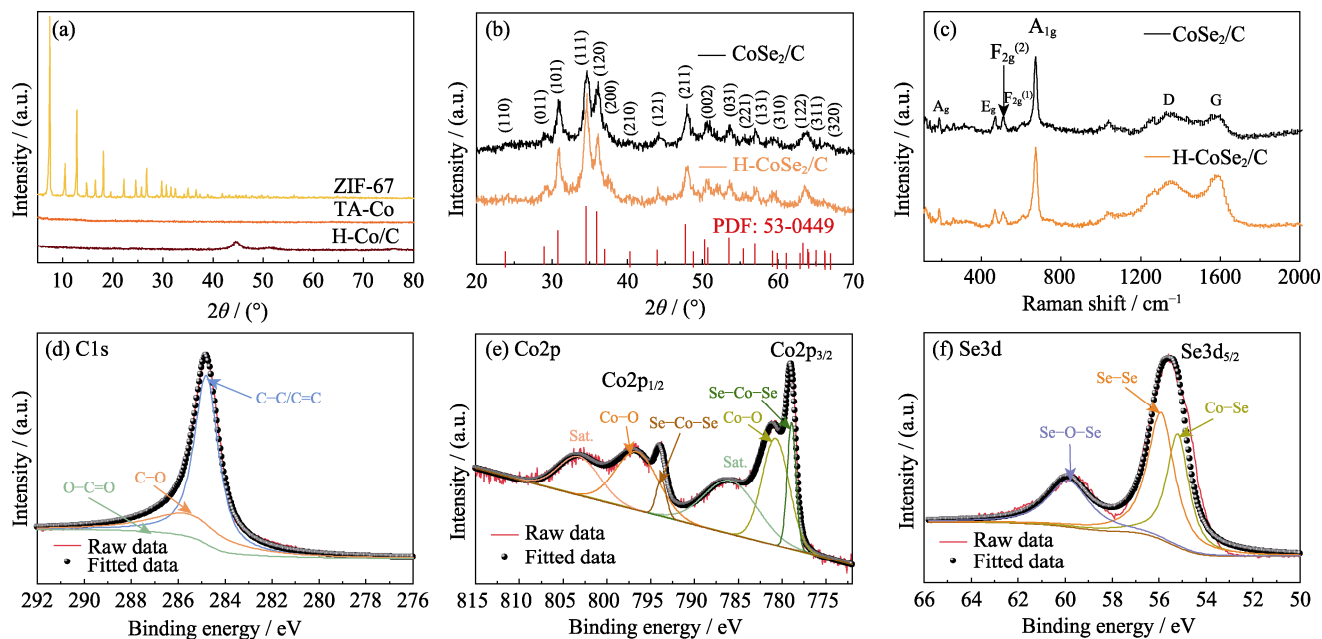


图 3 (a) ZIF-67, TA-Co 和 H-Co/C, (b) H-CoSe₂/C 和 CoSe₂/C 的 XRD 图谱; (c) H-CoSe₂/C 和 CoSe₂/C 的拉曼光谱图; H-CoSe₂/C 的 (d) C1s、(e) Co2p 和 (f) Se3d XPS 分谱图

Fig. 3 XRD patterns of (a) ZIF-67, TA-Co and H-Co/C, (b) H-CoSe₂/C and CoSe₂/C, (c) Raman spectra of H-CoSe₂/C and CoSe₂/C, (d) C1s, (e) Co2p, and (f) Se3d XPS spectra of H-CoSe₂/C

峰对应 $\text{Co}2\text{p}^{3/2}$ 的 Se-Co-Se 和 Co-O , 793.8 和 796.6 eV 的峰对应于 $\text{Co}2\text{p}^{1/2}$ 的 Se-Co-Se 和 Co-O , 其中 Co-O 的形成是由于 H-CoSe₂/C 暴露在空气中不可避免地会在材料表面形成氧化薄层^[13,21]。Se3d XPS 图谱中(图 3(f)), 55.2 eV 处的峰对应 $\text{Se}3\text{d}^{5/2}$ 的 Co-Se 、55.9 eV 对应 $\text{Se}3\text{d}^{3/2}$ 的 Se-Se 。

2.2 电化学性能测试

图 4(a)为 H-CoSe₂/C 在 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线。在第 1 周阴极扫描中, 0.85 V 附近出现一个较大的还原峰, 这与固体电解质相界面(Solid Electrolyte Interphase, SEI)膜的形成以及 Na^+ 和 CoSe_2 的转换反应有关^[13,22]。在后续阴极扫描过程中, 1.39、1.07、0.58 V 附近出现了 3 个还原峰, 分别对应于 Na^+ 插入 CoSe_2 形成 Na_xCoSe_2 、 Na_xCoSe_2 发生转化反应生成 CoSe 和 Na_2Se 以及 CoSe 转化为 Co 和 Na_2Se 的 3 个过程。在阳极扫描过程中, 氧化峰的位置与第 1 次循环的几乎相同, 表明充电经历了 Co 和 Na_2Se 逆向转化为 CoSe_2 的过程。曲线重合度较高, 说明 H-CoSe₂/C 具有较好的可逆性。H-CoSe₂/C 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线如图 S4(a), 在首周放电过程中, 1.3~0.5 V 内出现了较大的放电平台, 这与 SEI 膜形成以及 Na^+ 和 CoSe_2 的转换反应有关, 且首周放/充电比容量分别为 $597.6/458.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库仑效率为 76.7%, 在后续充放电过程中, 曲线的重合性较好。倍率性能如图 S4(b)所示, 两种材料倍

率性能基本一致, 说明 CoSe_2 具有良好的导电性, 表现出较好的倍率性能。进一步比较 H-CoSe₂/C 和 CoSe_2/C 的循环性能, 如图 4(b), 当电流密度为 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 两者在前 120 周, 比容量变化趋势基本一致, 差别较小。在 120 周以后, CoSe_2/C 呈现衰减趋势, 而 H-CoSe₂/C 仍保持较好的循环稳定性。循环 350 周后, CoSe_2/C 的比容量仅为 $151.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 35.6%; 而 H-CoSe₂/C 仍具有 $383.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 83.6%。当电流密度为 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, H-CoSe₂/C 经过 350 次循环后容量保持率仍能达到 72.2%, 而 CoSe_2/C 的容量保持率仅有 21.1% (图 S4(c)), 体现出 H-CoSe₂/C 材料在结构上的优越性。

对循环 1 周和 350 周后的 H-CoSe₂/C 和 CoSe_2/C 电极片进行 SEM 测试, 观察电极表面形态。循环 1 周后(图 5(a, b)), 两种材料的电极表面平整致密。循环 350 周后的 H-CoSe₂/C 裂纹较少(图 5(c)), 而 CoSe_2/C 极片出现较多裂纹(图 5(d)), 说明空心结构可以有效缓解循环过程中的体积变化。进一步采用电化学阻抗谱图(EIS)表征材料在电化学循环过程中的阻抗变化。循环后, EIS 谱图 (图 S5(a))中, 中高频区的圆弧表示材料与集流体、电解液以及导电剂等之间的接触以及电荷传递的复合过程, 低频区的斜线代表 Na^+ 在材料体相中的扩散行为^[23]。拟合的等效电路如图 S5(d)插图, R_1 表示电解液中的溶液电阻, R_2 表示接触电阻和电荷传递电阻复合电阻。

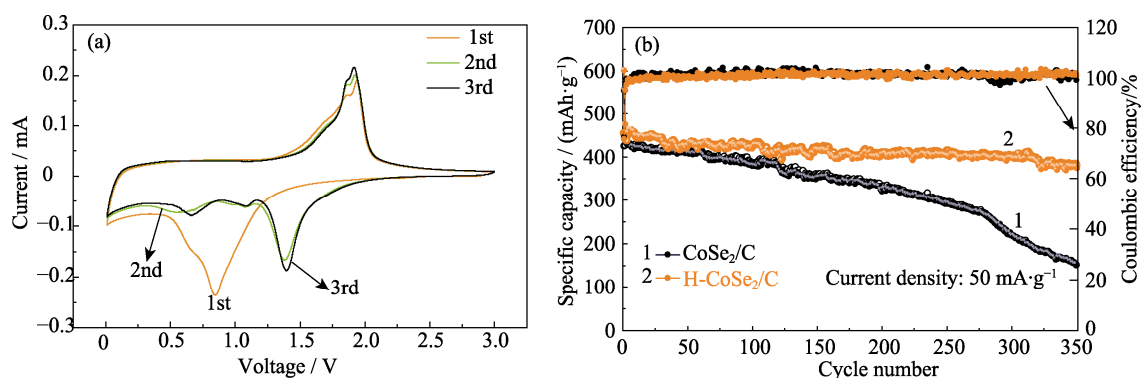


图 4 (a) H-CoSe₂/C 在 0.1 mV·s⁻¹ 扫速下的 CV 曲线, 以及(b) H-CoSe₂/C 和 CoSe₂/C 的循环性能(50 mA·g⁻¹)
Fig. 4 (a) CV curves of H-CoSe₂/C at scan rate of 0.1 mV·s⁻¹, and (b) cycle performance of H-CoSe₂/C and CoSe₂/C (50 mA·g⁻¹)

根据等效电路拟合结果, H-CoSe₂/C 和 CoSe₂/C 首周循环后的 R_2 没有较大差异 (如图 S5(a))。随着循环过程进行, 电解液与电极充分浸润, R_2 减小, 循环 120 周以后, H-CoSe₂/C 的 R_2 小于 CoSe₂/C 的 (图 S5(b))。继续循环后, 电极表面开始出现裂纹, 导致电极与集流体的接触逐渐恶化, R_2 增大, 350 周循环后, CoSe₂/C 的 R_2 远大于 H-CoSe₂/C (图 S5(c)), 说明 CoSe₂/C 与集流体的接触问题更加严重, 证实了图 5 中 SEM 照片中出现的电极粉化现象。

为了分析和探究 H-CoSe₂/C 在钠离子电池中的容量存储机制, 在 0.2~1.5 mV·s⁻¹ 不同扫速下进行 CV 测试 (图 6(a))。根据之前的研究^[7,24], 如果是电池行为, 峰电流 (i , mA) 随扫速 (v , mV·s⁻¹) 的 0.5 次幂变化, 即过程为扩散控制; 如果是赝电容行为, i 随 v 扫速呈线性变化, 即过程为电容控制。对于电极材料, 指数 b 可以通过公式(1)计算, 进而判断充放电过程是否有赝电容行为。

$$i = av^b \quad (1)$$

其中, a 和 b 都是常数, 通过对 $\lg i$ 和 $\lg v$ 线性拟合可以得到 b 。 $b=0.5$ 表明充放电过程由离子扩散控制; b 越接近 1, 则赝电容行为占比更高。如图 6(b)所示, $b_1=1.01$, $b_2=0.88$, $b_3=0.89$, $b_4=0.93$, 说明 H-CoSe₂/C 在充放电过程中既有扩散控制行为又有赝电容控制行为。其中, 赝电容控制行为的容量贡献可通过公式(2)计算:

$$i = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (2)$$

其中, k_1v 和 $k_2v^{1/2}$ 分别代表赝电容贡献和离子扩散的贡献。如图 6(c), 当扫描速度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.2 mV·s⁻¹ 时, 赝电容的贡献分别为 86.4%、90.0%、92.3%、94.2%、95.7%、96.5%。当扫描速度为 1.5 mV·s⁻¹ 时, 赝电容贡献为 97.7% (图 6(d)), 赝电

容贡献较大说明 H-CoSe₂/C 能够适应较快的电子传输, 同时电极极化较小^[7,25], 因此 H-CoSe₂/C 具有优良的倍率性能。

进一步以 H-CoSe₂/C 为负极, 自制的隧道型 Na_{0.44}MnO₂ 为正极^[26], 组装钠离子全电池进行电化学性能测试。工作原理如图 7(a)所示, 充电过程中, 钠离子从正极脱出并与 CoSe₂ 负极发生转化反应, 放电过程与充电过程相反。Na_{0.44}MnO₂ 正极的电化学性能如图 S6(a~b)所示, 该正极具有优良的结构稳定性和循环性能, 在 500 mA·g⁻¹ 循环 80 周后比容量并未衰减, 保持在 105 mAh·g⁻¹ 左右。所组装的全电池充放电曲线和循环性能如图 7(b, c), 在 500 mA·g⁻¹ 下初始放/充电比容量为 361/376 mAh·g⁻¹ (基于负极材料活性物质计算比容量和电流密度), 循环 50 周后可逆比容量仍有 317.6 mAh·g⁻¹, 容量保持率约为 85%, 库仑效率维持在 99% 以上。

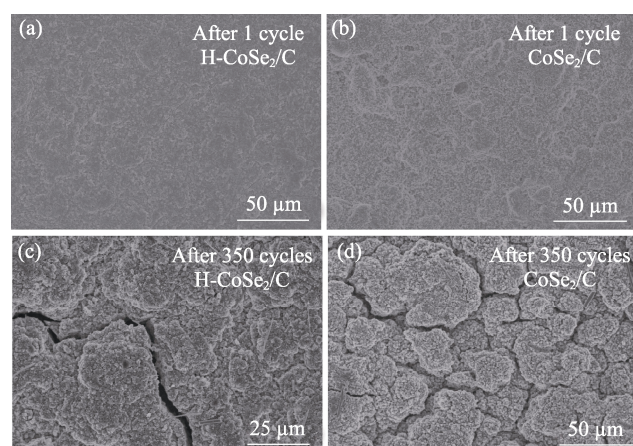


图 5 (a, c) H-CoSe₂/C 和(b, d) CoSe₂/C 电极(a, b)循环 1 周和(c, d) 350 周后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of (a, c) H-CoSe₂/C and (b, d) CoSe₂/C after (a, b) 1 and (c, d) 350 cycles

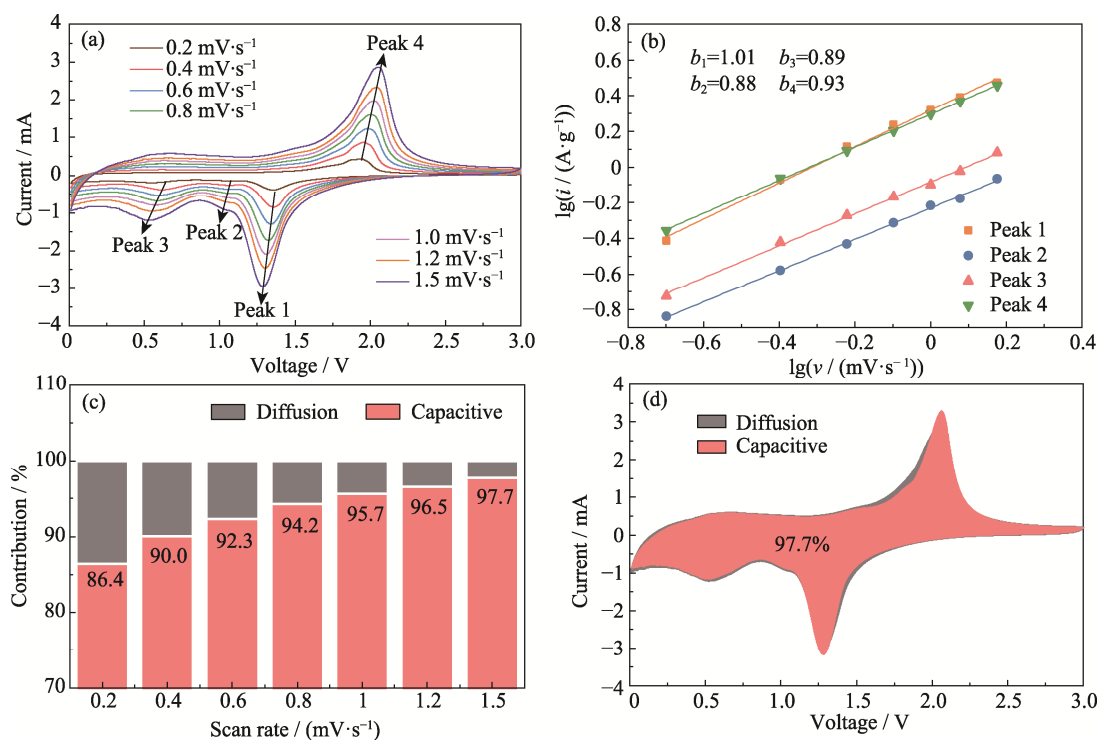


图 6 $\text{H-CoSe}_2/\text{C}$ 电极(a)在不同扫描速率下的 CV 曲线, (b)氧化还原峰的 $\lg i$ 与 $\lg v$ 的关系(i : 峰值电流, v : 扫描速率), (c)在不同扫描率下赝电容贡献百分比的柱状图, (d)在扫描速率 $1.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的电容贡献率

Fig. 6 (a) CV curves at different scan rates, (b) corresponding $\lg i$ versus $\lg v$ plots at each redox peak (i : peak current, v : scan rate), (c) histogram of pseudo capacitive contribution at different scan rates, and (d) capacitive contribution at scan rate of $1.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ of $\text{H-CoSe}_2/\text{C}$ electrode

Colorful figures are available on website

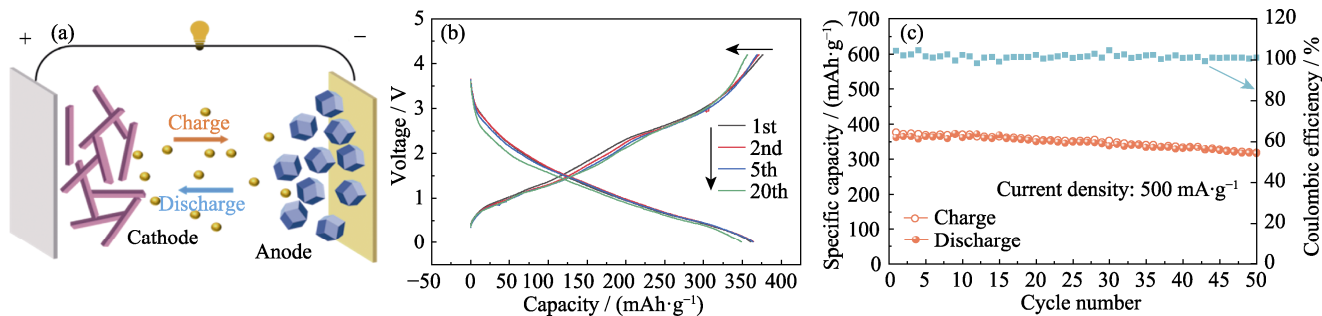


图 7 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{H-CoSe}_2/\text{C}$ 全电池的(a)工作原理示意图, (b)充放电曲线和(c)在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the working mechanism, (b) charge-discharge curves and (c) cycle performance at $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{H-CoSe}_2/\text{C}$ full cell

Colorful figures are available on website

3 结论

通过 TA 刻蚀 ZIF-67 制备中空结构的 CoSe_2/C 材料有以下三个优点: (1)与碳复合, 提高电极材料的电导率; (2) CoSe_2 纳米颗粒附着且限制在碳骨架表面和内部, 抑制了活性材料在充放电过程中发生聚集, 暴露更多活性位点; (3)提供足够的空间, 缓冲材料在电化学过程中的体积变化, 缓解电极粉化问题, 缩短钠离子的扩散距离。相比未经刻蚀处理的

CoSe_2/C 材料, $\text{H-CoSe}_2/\text{C}$ 材料表现出更好的电化学性能, 特别是循环性能得到显著改善。 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 经过 350 次循环, $\text{H-CoSe}_2/\text{C}$ 可逆比容量保持在 $383.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 而未经刻蚀处理的 CoSe_2/C 在循环 350 周后, 比容量仅为 $151.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。即使在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, $\text{H-CoSe}_2/\text{C}$ 经过 350 次循环后容量保持率仍能达到 72.2%。此外, 本研究还测试了 $\text{H-CoSe}_2/\text{C}$ 全电池的电化学性能, 验证其应用于储能系统的可行性。本研究为设计和构建具有新型中空结构的高性能电极材料提供了借鉴和指导。

补充材料:

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20220224> 查看。

参考文献:

- [1] USISKIN R, LU Y X, POPOVIC J, *et al.* Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries. *Nature Reviews Materials*, 2021, **6**: 1020–1035.
- [2] PERVEEN T, SIDDIQ M, SHAHZAD N, *et al.* Prospects in anode materials for sodium ion batteries—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, **119**: 109549.
- [3] FANG L, BAHLOWANE N, SUN W, *et al.* Conversion-alloying anode materials for sodium ion batteries. *Small*, 2021, **17**(37): 2101137.
- [4] HU Z, LIU Q N, CHOU S L, *et al.* Advances and challenges in metal sulfides/selenides for next-generation rechargeable sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2017, **29**(48): 1700606.
- [5] LUO M H, YU H X, HU F Y, *et al.* Metal selenides for high performance sodium ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **380**: 122557.
- [6] WU C, DOU S X, YU Y, *et al.* The state and challenges of anode materials based on conversion reactions for sodium storage. *Small*, 2018, **14**(22): 1703671.
- [7] ZHANG K, PARK M H, ZHOU L M, *et al.* Urchin-like CoSe₂ as a high-performance anode material for sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(37): 6728–6735.
- [8] MA X Q, ZOU L, ZHAO W X, *et al.* Tailoring hollow micro-flower-shaped CoSe₂ anodes in sodium ion batteries with high cycling stability. *Chemical Communications*, 2018, **54**: 10507–10510.
- [9] FANG Y J, YU X Y, LOU X W, *et al.* Formation of hierarchical Cu-doped CoSe₂ microboxes via sequential ion exchange for high-performance sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2018, **30**(21): 1706668.
- [10] WANG B, MIAO X W, DONG H L, *et al.* In situ construction of active interfaces towards improved high-rate performance of CoSe₂. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(25): 14582–14592.
- [11] XU X, YANG T, ZHANG Q, *et al.* Ultrahigh capacitive deionization performance by 3D interconnected MOF-derived nitrogen-doped carbon tubes. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **390**: 124493.
- [12] FU Y, WEI Q, ZHANG G, *et al.* High-performance reversible aqueous Zn-ion battery based on porous MnO_x nanorods coated by MOF-derived N-doped carbon. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(26): 1801445.
- [13] YANG J, GAO H C, MEN S, *et al.* CoSe₂ nanoparticles encapsulated by N-doped carbon framework intertwined with carbon nanotubes: high-performance dual-role anode materials for both Li- and Na-ion batteries. *Advanced Science*, 2018, **5**(12): 1800763.
- [14] XU X, LIU J, LIU J, *et al.* A general MOF-derived selenidation strategy for in-situ carbon-encapsulated metal selenides as high-rate anodes for Na-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(16): 1707573.
- [15] HU H, ZHANG J T, GUAN B Y, *et al.* Unusual formation of CoSe@carbon nanoboxes, which have an inhomogeneous shell, for efficient lithium storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(33): 9514–9518.
- [16] TABASSUM H, ZOU R, MAHMOOD A, *et al.* A universal strategy for hollow metal oxide nanoparticles encapsulated into B/N co-doped graphitic nanotubes as high-performance lithium-ion battery anodes. *Advanced Materials*, 2018, **30**(8): 1705441.
- [17] LIU T Z, LI Y P, HOU S, *et al.* Building hierarchical microcubes composed of one-dimensional CoSe₂@nitrogen-doped carbon for superior sodium ion batteries. *Chemistry*, 2020, **26**(60): 13716–13724.
- [18] ZHANG Y F, PAN A Q, DING L, *et al.* Nitrogen-doped yolk-shell structured CoSe/C dodecahedra for high-performance sodium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(4): 3624–3633.
- [19] HUANG Y, FANG Y J, LU X F, *et al.* Co₃O₄ hollow nanoparticles embedded in mesoporous walls of carbon nanoboxes for efficient lithium storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(45): 19914–19918.
- [20] PAN Y L, CHENG X D, GAO M Y, *et al.* Cagelike CoSe₂@N-doped carbon aerogels with pseudocapacitive properties as advanced materials for sodium-ion batteries with excellent rate performance and cyclic stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(30): 33621–33630.
- [21] TANG Y, ZHAO Z, HAO X, *et al.* Engineering hollow polyhedrons structured from carbon-coated CoSe₂ nanospheres bridged by CNTs with boosted sodium storage performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(26): 13591–13600.
- [22] TABASSUM H, ZHI C, HUSSAIN T, *et al.* Encapsulating troglite CoSe₂ nanobuds into BCN nanotubes as high storage capacity sodium ion battery anodes. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(39): 1901778.
- [23] XU S D, ZHUANG Q C, TIAN L L, *et al.* Impedance spectra of nonhomogeneous, multilayered porous composite graphite electrodes for Li-ion batteries: experimental and theoretical studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(18): 9210–9219.
- [24] SUN X P, ZENG S Y, MAN R X, *et al.* Yolk-shell structured CoSe₂/C nanospheres as multifunctional anode materials for both full/half sodium-ion and full/half potassium-ion batteries. *Nanoscale*, 2021, **13**(23): 10385–10392.
- [25] AGARWAL R R. Phase changes and diffusivity in the carbon-lithium electrode. *Journal of Power Sources*, 1989, **25**(2): 151–158.
- [26] ZHAO Z Z, HUANG X B, SHAO Y F, *et al.* Surface modification of Na_{0.44}MnO₂ via a nonaqueous solution-assisted coating for ultra-stable and high-rate sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, **10**: 100292.

补充材料:

钠离子电池中空结构 CoSe₂/C 负极材料的制备及储钠性能研究

王 晶¹, 徐守冬¹, 卢中华¹, 赵壮壮¹, 陈 良², 张 鼎², 郭春丽³

(太原理工大学 1. 化学工程与技术学院; 2. 化学学院; 3. 材料科学与工程学院, 太原 030024)

Na_{0.44}MnO₂ 正极材料的制备与电极制备:

称取一定量 H₂C₂O₄·2H₂O 溶解在去离子水中配制成 4 mol·L⁻¹ 的草酸溶液, 再按 Na/Mn 摩尔比为 0.44/1 称取无水 Na₂CO₃ 和 CH₃COOMn·4H₂O, 依次加入到草酸溶液中, 搅拌直到形成均匀的草酸盐共沉淀物, 将其置于 100 °C 鼓风烘箱中干燥过夜获得固体前驱体, 将前驱体研磨后, 置于马弗炉中以 5 °C·min⁻¹ 的速率升温至 900 °C, 烧结 3 h 后得到正极材料 Na_{0.44}MnO₂。

称取一定量 Na_{0.44}MnO₂ 正极材料和导电剂 Super P 在玛瑙研钵中研磨混合, 然后将正极材料: Super P: 聚偏二氟乙烯按质量比为 8:1:1 混合, 滴加 *N*-甲基吡咯烷酮(*N*-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)后放置在磁力搅拌器上搅拌 3 h 获得均匀浆料, 然后均匀涂覆在铝箔上, 并置于 100 °C 的真空干燥箱中干燥 8 h, 经辊压冲切制成电极片。

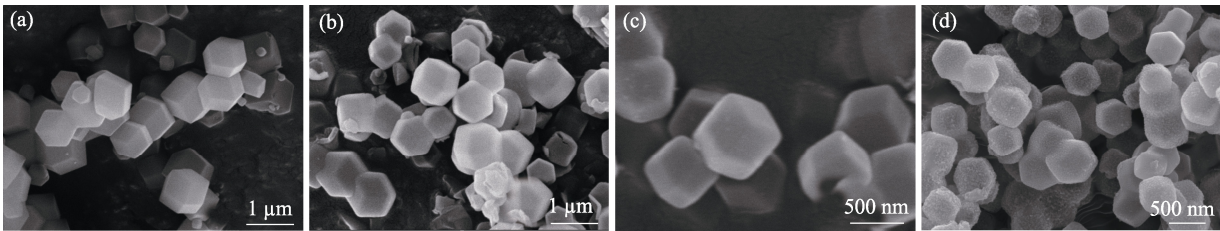


图 S1 (a) ZIF-67, (b) TA-Co, (c) H-Co/C 和(d) H-CoSe₂/C 材料的 SEM 照片
Fig. S1 SEM images of (a) ZIF-67, (b) TA-Co, (c) H-Co/C, and (d) H-CoSe₂/C samples

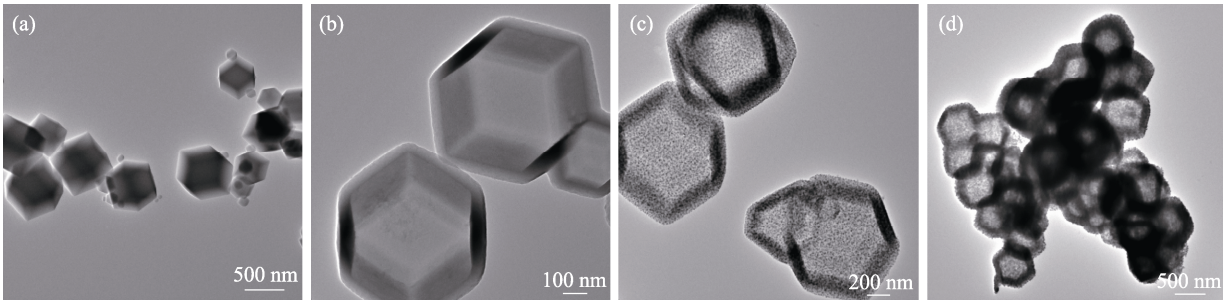


图 S2 (a) ZIF-67, (b) TA-Co, (c) H-Co/C 和(d) H-CoSe₂/C 材料的 TEM 照片
Fig. S2 TEM images of (a) ZIF-67, (b) TA-Co, (c) H-Co/C, and (d) H-CoSe₂/C samples

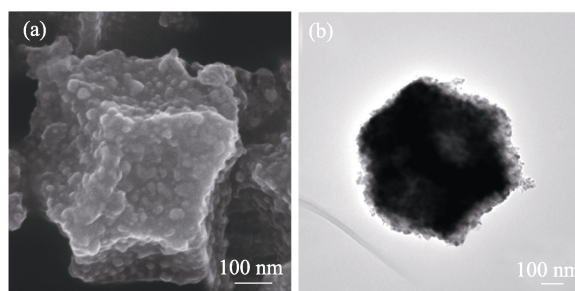


图 S3 CoSe₂/C 的(a) SEM 和(b) TEM 照片
Fig. S3 (a) SEM and (b) TEM images of CoSe₂/C

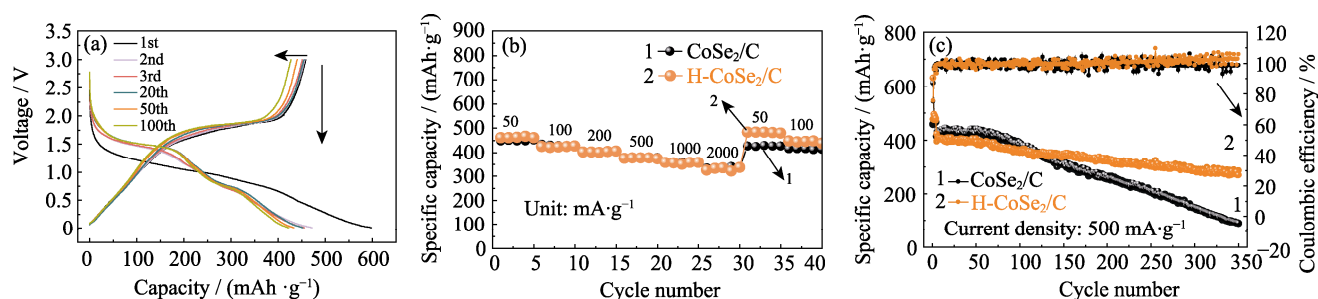


图 S4 (a) H-CoSe₂/C 电极在 50 mA·g⁻¹ 下的充放电曲线; (b) H-CoSe₂/C 和 CoSe₂/C 电极的倍率性能;
(c) H-CoSe₂/C 和 CoSe₂/C 电极在 500 mA·g⁻¹ 下的循环性能
Fig. S4 (a) Charge-discharge curves of H-CoSe₂/C electrode at 50 mA·g⁻¹; (b) Rate performances of H-CoSe₂/C and CoSe₂/C; (c) Cycle performance of H-CoSe₂/C and CoSe₂/C at 500 mA·g⁻¹

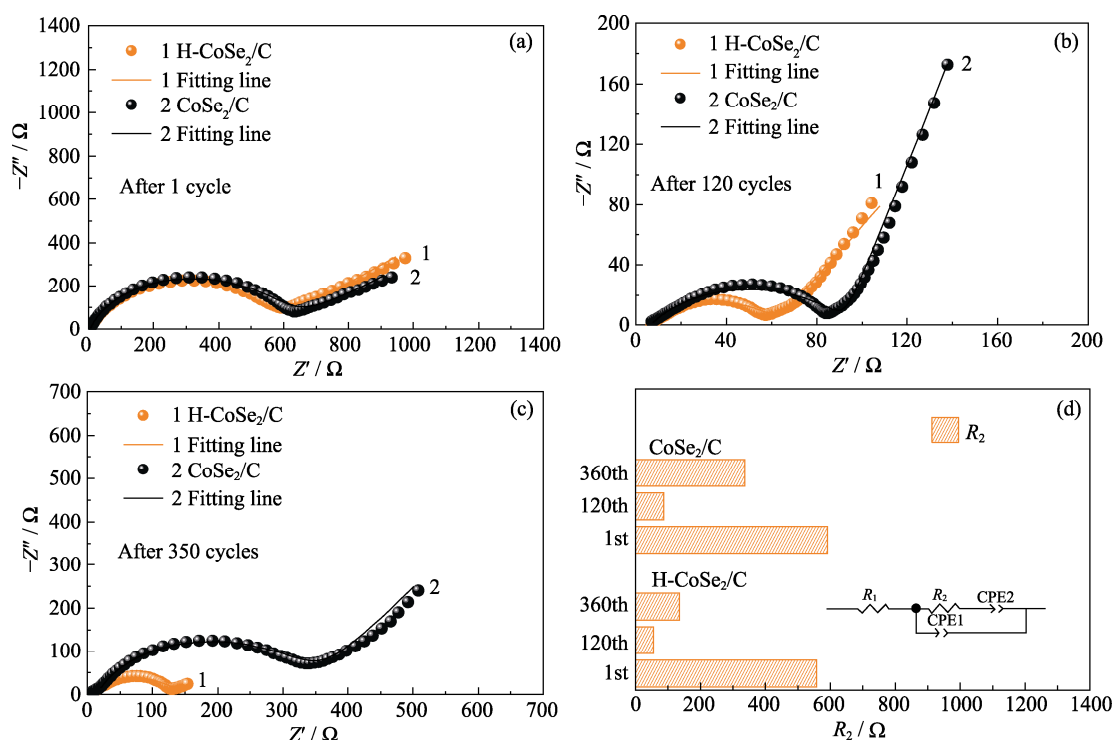
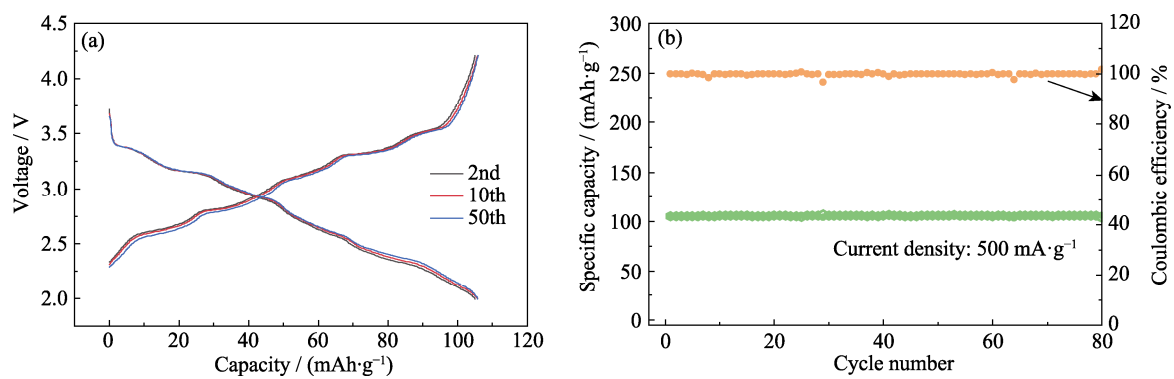


图 S5 H-CoSe₂/C 和 CoSe₂/C 在(a) 循环 1 周、(b) 120 周和 (c) 350 周后的 EIS 图谱
和(d) R_2 柱状图, 插图为等效电路
Fig. S5 EIS spectra of H-CoSe₂/C and CoSe₂/C after (a) 1 cycle, (b) 120 cycles, and (c) 350 cycles and
(d) corresponding histogram of R_2 with inset showing equivalent circuit model

图 S6 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的(a)充放电曲线和(b)循环性能Fig. S6 (a) Charge-discharge curves and (b) cycle performance of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode at $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$