

DOI: 10. 11973/jxgccl240015

钠离子电池负极用立方体 ZnSe/SnSe@C 复合材料的制备及电化学性能

雷云平¹, 李爱民², 冯 丽², 董雅倩^{2,3}, 张耀辉^{2,3}(1. 山西省自然资源厅, 太原 030024; 2. 山西省地质调查院有限公司, 太原 030024;
3. 中北大学能源与动力工程学院, 太原 030024)

摘 要:以氯化锌、四氯化锡和氢氧化钠为原料, 聚乙二醇-4000 为添加剂, 通过室温水热反应制备纳米立方体 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 前驱体, 采用盐酸多巴胺包碳处理和高温硒化工艺制备立方体 ZnSe/SnSe@C 复合材料, 研究了不同氯化锌和四氯化锡物质的量比(1:1, 1:2, 2:1)条件下制备复合材料的微观结构和物相组成, 以及作为钠离子电池负极材料的电化学性能。结果表明: 当氯化锌与四氯化锡的物质的量比为 1:2 和 2:1 时, 复合材料中存在聚集的纳米颗粒, 未发现碳均匀包覆的立方体颗粒, 当氯化锌和四氯化锡的物质的量比为 1:1 时, 立方体形态规则, 均匀分散, 表面被一层碳均匀包覆; 复合材料的物相均为 ZnSe 和 SnSe 的复合相, 且具有较好的结晶性。当氯化锌和四氯化锡的物质的量比为 1:1 时, 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 40 圈后, 复合材料的质量比容量仍可维持在 $410 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率约为 94.6%, 明显高于采用物质的量比为 1:2 和 2:1 的氯化锌和四氯化锡制备的复合材料, 且在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下循环 200 圈后, 其质量比容量依然能够达到 $330 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率接近 100%, 该复合材料具有优异的循环稳定性。与氯化锌和四氯化锡物质的量比为 1:2 和 2:1 相比, 物质的量比为 1:1 的氯化锌和四氯化锡制备的复合材料具有较低的电荷转移阻抗和较快的离子扩散速率, 表现出优异的电化学性能。

关键词:立方体 ZnSe/SnSe@C 复合材料; 负极材料; 钠离子电池; 电化学性能**中图分类号:** O611.62**文献标志码:** A**文章编号:** 1000-3738(2025)03-0061-07

0 引 言

随着全球能源需求的增长和环境保护意识的加强, 开发高效且环境友好的储能系统显得尤为迫切^[1-2]。钠离子电池具有原料丰富、成本低廉、环境友好等优势, 逐步成为大规模储能领域的研究热点^[3-4]。然而, 钠离子较大的离子半径和较高的摩尔质量使其难以在传统石墨类负极材料中高效嵌入和脱嵌, 这导致了电化学性能上的诸多限制, 例如电化学动力学的滞后和质量比容量的降低, 从而制约了钠离子电池的实际应用^[5-6]。

鉴于此, 双金属硒化物负极材料由于其高理论质量比容量和独特的电化学反应机制——转换与合金化机制吸引了研究者的广泛关注, 特别是双金

属硒化物中的异质界面能够促进电子/离子传输, 从而改善电极反应动力学。但是, 双金属硒化物在充放电过程中仍存在导电性不足、循环过程中的体积膨胀和活性物质团聚等问题, 严重影响着钠离子电池的循环稳定性和电化学性能^[7-11]。研究^[12-15]表明, 通过构建如片状、球状或棒状等特殊的微纳米结构并将其与导电碳材料复合, 可以有效缓解双金属硒化物负极材料的体积膨胀问题并增强其导电性。LIANG 等^[16]研究发现, 与传统石墨类负极材料相比, 采用静电喷涂和高温硒化法制备的多孔石榴状 SnSe/ZnSe@C 复合材料, 在质量比容量、倍率性能和循环稳定性方面都有显著提升。QIAN 等^[17]制备的分层空心结构纳米笼 $\text{NiCo}_3\text{Se}_4@$ 氮掺杂碳负极材料在 $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的质量比容量为 $416 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出较高的储钠性能。在上述研究基础上, 作者采用水热合成方法在室温下合成纳米立方体 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 前驱体, 再经简易的盐酸多巴胺包碳处理以及高温硒化工艺, 制备出具有导电

收稿日期: 2024-01-12; **修订日期:** 2024-03-15**基金项目:** 山西省基础研究计划资助项目(202303021211144, 202303021212200)**作者简介:** 雷云平(1986—), 男, 山西吕梁人, 高级工程师, 硕士**通信作者:** 张耀辉副教授; 董雅倩讲师

碳包覆的立方体ZnSe/SnSe@C复合材料,研究了复合材料的微观结构和物相组成,以及作为钠离子电池负极材料的电化学性能。该研究为解决钠离子电池在储能领域应用时面临的挑战提供了新的策略和方向,也为实现高性能钠离子电池负极材料的制备奠定了基础。

1 试样制备与试验方法

试验原料包括:氯化锌(ZnCl_2)、四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、聚乙二醇-4000 [$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$]、三羟甲基氨基甲烷($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$)、盐酸多巴胺($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$)、硒粉、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$),均购于阿拉丁试剂有限公司,分析纯; $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 六氟磷锂(NaPF_6)/[碳酸乙烯酯(EC)+碳酸甲乙酯(EMC)+碳酸二甲酯(DMC)](EC、EMC和DMC的体积比为1:1:1)电解液、铜箔,均购于南京莫杰斯能源科技有限公司。

将2 mmol氯化锌和0.4 g聚乙二醇-4000溶于20 mL去离子水中,将该溶液记为A;将2 mmol四氯化锡溶于10 mL无水乙醇中,将该溶液记为B;将20.5 mmol NaOH溶于50 mL去离子水中,将该溶液记为C。将溶液B加入到溶液A中,搅拌均匀后,以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速将溶液C缓慢滴加到上述混合溶液中,并在室温条件下持续搅拌24 h。搅拌结束后抽滤并用去离子水和无水乙醇反复清洗4次后收集沉淀物,将沉淀物在DHG-9070A型鼓风干燥箱中于60 °C下干燥12 h得到前驱体。将0.2 g前驱体超声分散在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Tris缓冲液(2 mmol三羟甲基氨基甲烷+100 mL去离子水+100 mL无水乙醇的混合溶液)中,持续搅拌30 min后,加入0.4 g盐酸多巴胺并在室温下持续搅拌24 h。搅拌结束后抽滤并用去离子水和无水乙醇反复清洗4次后收集沉淀物,将沉淀物在干燥箱中于60 °C下干燥12 h得到前驱体包碳产物。将0.1 g包碳产物和0.3 g硒粉混合后置于OTF-1200X-S型管式炉中,在氮气气氛中,在600 °C高温焙烧3 h得到立方体ZnSe/SnSe@C复合材料;制备该复合材料时氯化锌和四氯化锡的物质的量比为1:1。按照氯化锌和四氯化锡的物质的量比为1:2(2 mmol和4 mmol)和2:1(4 mmol和2 mmol)进行配料,采用相同的工艺制备立方体ZnSe/SnSe@C复合材料。

使用TESCAN-S8000型扫描电子显微镜(SEM)观察前驱体和复合材料的微观形貌。采用PANalytic

Aeris型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析,采用铜靶 K_α 射线,工作电压为40 kV,工作电流为30 mA,扫描速率为 $5(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围为 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。将制备得到的复合材料、乙炔黑和羧甲基纤维素钠按照质量比为7:2:1混合均匀,滴加少量的去离子水并持续研磨直至形成均匀浆料;将浆料均匀涂覆在平整洁净的铜箔表面,置于真空干燥箱中于60 °C下干燥12 h,得到厚度为200 μm 的极片。将极片辊压切片,制成直径为12 mm的工作电极。将工作电极置于充满氩气的GBP-2型手套箱中进行半电池的组装,选用钠片作为对电极和参比电极,采用Whatman GF/D玻璃纤维隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaPF_6 /(EC+EMC+DMC)电解液,CR 2032电池壳。在Land CT 3002 A型蓝电测试系统对组装的半电池进行恒电流充放电循环测试和倍率性能测试,电压范围在0.01~3 V,恒电流充放电循环测试的电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,大电流性能测试的电流密度为 $1\,000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。使用CS 350M型电化学工作站对半电池进行循环伏安测试和阻抗测试,电压范围在0.01~3 V,扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,阻抗频率为0.01 Hz~100 kHz。

2 试验结果与讨论

2.1 微观结构

由图1可以看出:当氯化锌与四氯化锡的物质的量比为1:1时,制备的前驱体呈现整齐的立方体形态,表面平滑,边缘分明,立方体具有良好的均一性和分散性,单个立方体的边长大约为1 μm ;当二者物质的量比为1:2时,虽然前驱体仍保持着立方体的基本形态,但其表面变得粗糙,边缘也不再清晰,整体结构出现不均匀性,立方体的尺寸有所增大,边长约为2 μm ;当二者物质的量比为2:1时,前驱体严重聚集,仅偶尔能观察到零星的立方体,且立方体尺寸明显减小。

由图2可知,不同氯化锌和四氯化锡配比下前驱体的XRD谱都与标准卡片PDF#73-2384相吻合,均为立方相 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$,且均表现出良好的结晶性,其物相组成不受原料配比的影响。在前驱体的制备过程中,四氯化锡在强碱溶液中先转化为氢氧化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaOH} = 4\text{NaCl} + \text{Sn}(\text{OH})_4 \downarrow$),随后氢氧化锡转化为锡酸盐($\text{Sn}(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^- = [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$),在聚乙二醇-4000的作用下, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ 与氯化锌溶解形成的 Zn^{2+} 结合形成了

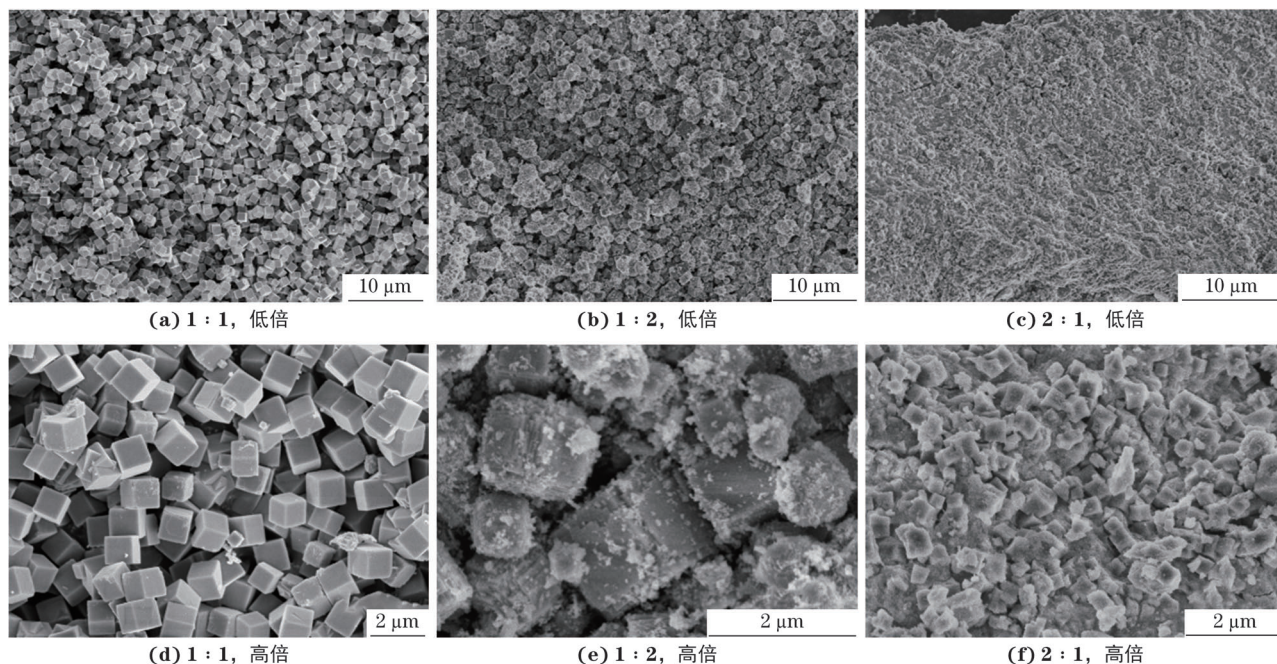


图 1 不同氯化锌和四氯化锡物质的量比制备前驱体的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of precursors obtained with different molar ratios of ZnCl_2 to $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: (a-c) at low magnification and (d-f) at high magnification

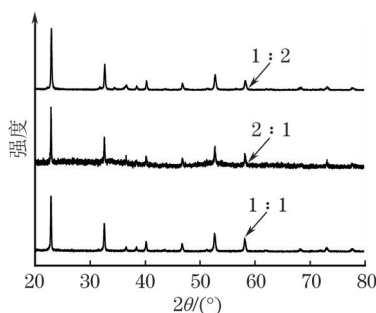


图 2 不同氯化锌和四氯化锡物质的量比制备前驱体的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of precursors obtained with different molar ratios of ZnCl_2 to $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

立方体 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ^[18]; 这一过程充分表明了聚乙二醇-4000 在促进立方体结构形成中的作用。

由图 3 可见: 当氯化锌和四氯化锡的物质的量比为 1:1 时, 前驱体的立方体结构在包碳和高温硒化过程中保持良好, 得到的产物均匀分散, 外层被一层碳均匀包覆, 这是在高温下聚多巴胺碳化生成的碳外衣, 这层外衣可以显著提升复合材料的导电性^[7]; 当氯化锌和四氯化锡的物质的量比为 2:1 时, 较大的立方体结构未能保持完整, 部分包碳后的前驱体在硒化过程中转变成聚集的纳米颗粒, 碳材料的包覆被破坏, 只有少数较小的立方体结构在高温硒化中保留了原貌。对比两种配比下的形貌可知, 不同尺寸的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 立方体结构在高温硒化过程中的稳定性存在差异, 这可能会对最终产物的储钠性能

产生影响。当氯化锌和四氯化锡的物质的量比为 1:2 时, 最终产物中也存在严重聚集的纳米颗粒, 粒径分布不均匀且未发现碳均匀包覆的立方体。综上可知, 氯化锌和四氯化锡的配比对前驱体及最终产物的微观结构具有显著影响。

由图 4 可见: 不同氯化锌和四氯化锡配比所得最终产物的衍射峰均与 ZnSe (PDF#88-2345) 和 SnSe (PDF#72-1460) 的标准衍射峰相对应, 说明所得到的产物是 ZnSe 和 SnSe 的复合物; 产物的 XRD 衍射峰尖锐, 表明产物具有出色的结晶性, 预示着材料具备良好的电子性质^[2]。

2.2 电化学性能

由图 5 可见, 当氯化锌和四氯化锡的物质的量比为 1:1 时, 所制备的 $\text{ZnSe}/\text{SnSe}@\text{C}$ 复合材料作为钠离子电池的负极材料在首圈放电过程中, 在 0.98 V 处的还原峰归因于固态电解质界面 (SEI) 膜的形成, 以及 SnSe 和 ZnSe 发生的还原反应 (分别反应生成锡、 Na_2Se 以及锌、 $\text{Na}_2\text{Se}^{[16]}$)。在首圈充电过程中, 在 0.01~0.5 V 区间出现的显著还原峰则对应于锌和锡与钠的合金化过程^[16], 氧化峰揭示了 Na_xSn 和 Na_xZn 的去合金化反应, 生成锌和锡并释放钠离子。在随后的循环充电过程中, 位于 1~3 V 区间的氧化峰对应着钠离子从 Na_2Se 中的脱出, 以及 ZnSe 和 SnSe 的再生过程。此外, 循环曲线的良好重合以

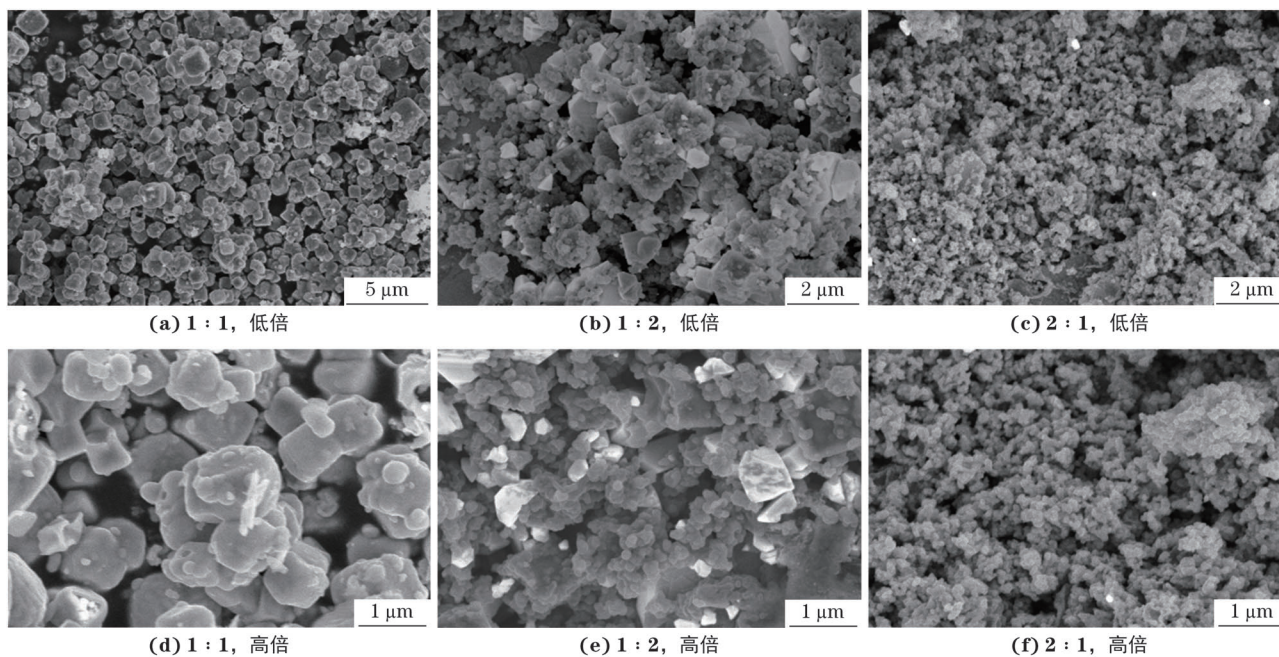


图3 不同氯化锌和四氯化锡物质的量比制备最终产物的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of products obtained with different molar ratios of ZnCl_2 to $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:
(a-c) at low magnification and (d-f) at high magnification

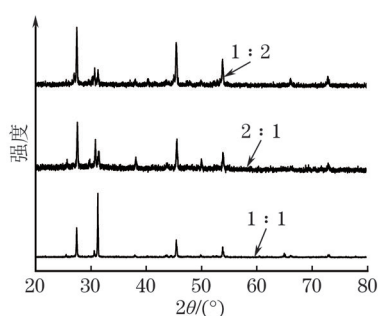


图4 不同氯化锌和四氯化锡物质的量比制备最终产物的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of final products obtained with different molar ratios of ZnCl_2 to $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

及氧化还原峰的一致位置,反映了 ZnSe/SnSe@C 复合材料作为钠离子电池负极材料在充放电循环中的优异可逆性能。在首圈放电过程中, ZnSe/SnSe@C

复合材料初始质量比容量较高,为 $685 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,并在随后的充电过程中仍达到 $608 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率为 88.7%,说明在首圈充放电过程中大约仅有 11.3% 的初始质量比容量损失,这主要归因于形成 SEI 膜时电解液的分解以及钠离子的不可逆嵌入^[19-20]。在后续的充放电循环中,库伦效率稳定在接近 100% 的水平,这表明钠离子在 ZnSe/SnSe@C 复合材料中的脱嵌过程具有优异的可逆性。

由图 6 可见,在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,采用物质的量比为 1:1 的氯化锌和四氯化锡制备的 ZnSe/SnSe@C 复合材料在完成 30 圈充放电循环后,其质量比容量仍能保持在 $410 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率约为 94.6%,高于采用物质的量比为 1:2 和 2:1 的氯化锌和四氯化锡制备的复合材料的质量比

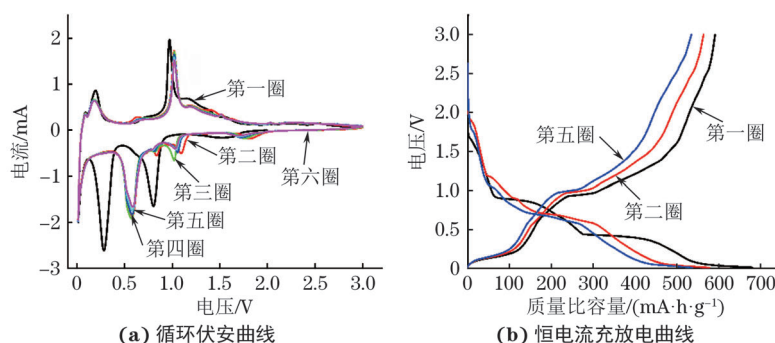


图5 氯化锌和四氯化锡物质的量比为 1:1 条件下制备的 ZnSe/SnSe@C 复合材料的循环伏安曲线和恒电流充放电曲线
Fig. 5 Cyclic voltammetry curves (a) and constant current charge-discharge curves (b) for ZnSe/SnSe@C composite obtained with molar ratio of ZnCl_2 to $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ of 1:1

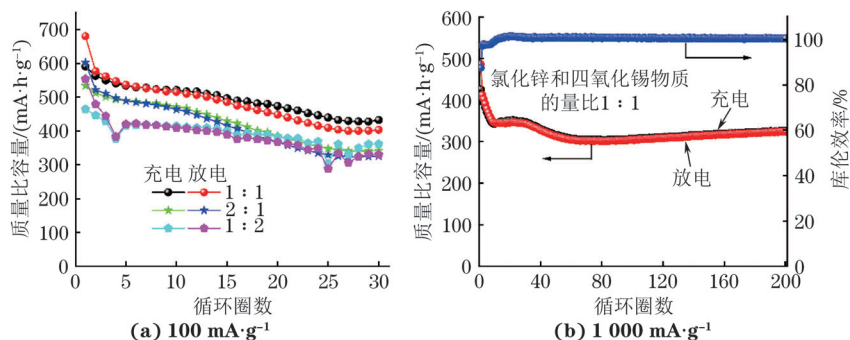


图 6 不同氯化锌和四氯化锡物质的量比制备 ZnSe/SnSe@C 复合材料在不同电流密度下的循环性能

Fig. 6 Cycling performance of ZnSe/SnSe@C composites obtained with different molar ratios of ZnCl_2 to $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ under various current densities

容量($370, 380 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)及库伦效率($90.8\%, 92.6\%$)。当电流密度提高到 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,采用物质的量比为 $1:1$ 的氯化锌和四氯化锡制备的 ZnSe/SnSe@C 复合材料在经过 200 圈充放电循环后,其质量比容量仍维持在 $330 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,且库伦效率接近 100% 。该 ZnSe/SnSe@C 复合材料在高倍率充放电条件下具有优异的循环稳定性。

由图 7 可以看出,所有复合材料的 Nyquist 图谱均主要由高频区的半圆和低频区的倾斜直线两部分构成^[21]。高频区的半圆代表电荷转移阻抗,低频区直线的斜率则反映了钠离子在活性材料中的扩散行为。当氯化锌和四氯化锡的物质的量比为 $1:1$ 时, ZnSe/SnSe@C 复合材料表现出较小的半圆直径,以及较大的直线斜率,表明该材料具有较低的电荷转移阻抗和较快的离子扩散速率。综上,采用物质的量比为 $1:1$ 的氯化锌和四氯化锡制备的 ZnSe/SnSe@C 复合材料作为钠离子电池负极材料时表现出优异的电化学性能。

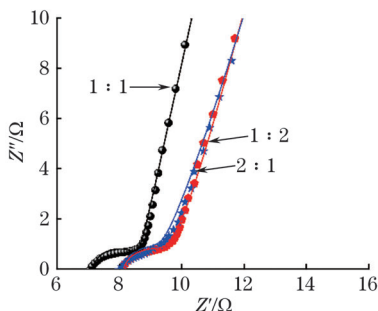


图 7 不同氯化锌和四氯化锡物质的量比制备 ZnSe/SnSe@C 复合材料的 Nyquist 图谱

Fig. 7 Nyquist plots of ZnSe/SnSe@C composites obtained with different molar ratios of ZnCl_2 to $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3 结 论

(1) 当氯化锌与四氯化锡的物质的量比为 $1:2$ 和

$2:1$ 时,制备的 ZnSe/SnSe@C 复合材料中存在聚集的纳米颗粒,未发现碳均匀包覆的立方体颗粒;当二者物质的量比为 $1:1$ 时,立方体形态规则,均匀分散,表面被一层碳均匀包覆。不同氯化锌和四氯化锡配比下制备的复合材料物相均为 ZnSe 和 SnSe 的复合相,且具有良好的结晶性。

(2) 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下采用物质的量比为 $1:1$ 的氯化锌和四氯化锡制备的复合材料在完成 30 圈充放电循环后,其质量比容量保持在 $410 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率约为 94.6% ,高于采用物质的量比为 $1:2$ 和 $2:1$ 的氯化锌和四氯化锡制备的复合材料的质量比容量($370, 380 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)及库伦效率($90.8\%, 92.6\%$),且在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 高电流密度下循环 200 圈后质量比容量仍能保持在 $330 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率接近 100% ,该配比下制备的复合材料具有优异的循环稳定性。

(3) 采用物质的量比为 $1:1$ 的氯化锌和四氯化锡制备的 ZnSe/SnSe@C 复合材料的 Nyquist 图谱表现出较小的半圆直径和较大的直线斜率,表明该材料具有较低的电荷转移阻抗和较快的离子扩散速率,作为钠离子电池负极材料时表现出优异的电化学性能。

参考文献:

- [1] YU D F, LIANG H M, ZHAO G Y, et al. Bimetallic selenide nanocages covered by carbon layer deliver high rate performance for sodium ion storage[J]. Materials Today Energy, 2023, 35: 101319.
- [2] WANG Z Z, LIU S X, HOU Q R, et al. Confining ultrafine ZnSe nanoparticles in N, Se-codoped carbon matrix using a direct solid state reaction approach for boosting sodium storage performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 840: 155703.

- [3] HU X J, WANG G, WANG B B, et al. $\text{Co}_3\text{Sn}_2/\text{SnO}_2$ heterostructures building double shell microcubes wrapped in three-dimensional graphene matrix as promising anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 986-998.
- [4] ZHANG Z A, ZHAO X X, LI J. SnSe/carbon nanocomposite synthesized by high energy ball milling as an anode material for sodium-ion and lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 1296-1301.
- [5] ZHU H Y, LI Z Y, XU F, et al. $\text{Ni}_3\text{Se}_4/\text{CoSe}_2$ heteronancrystals encapsulated into CNT-porous carbon interpenetrating frameworks for high-performance sodium ion battery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 611: 718-725.
- [6] LI J J, ZHANG W, ZHENG W T. Metal selenides find plenty of space in architecting advanced sodium/potassium ion batteries[J]. *Small*, 2024, 20(4): e2305021.
- [7] LI H, HE Y Y, WANG Q, et al. $\text{SnSe}_2/\text{NiSe}_2/\text{N}$ -doped carbon yolk-shell heterostructure construction and selenium vacancies engineering for ultrastable sodium-ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(47): 2302901.
- [8] GONG Y T, LI Y, LI Y, et al. Metal selenides anode materials for sodium ion batteries: Synthesis, modification, and application[J]. *Small*, 2023, 19(4): e2206194.
- [9] ZHENG H, XU H S, HU J P, et al. Construction of hierarchical $\text{MnSe}@\text{SnSe}_2/\text{N}$ -C nanorods for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(6): 6586-6596.
- [10] HUANG D, WU D X, ZHU J X, et al. One-dimensional ZnSe@N-doped carbon nanofibers with simple electrospinning route for superior Na/K-ion storage[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(2): 107416.
- [11] WANG J W, YANG X F, YANG C N, et al. Three-dimensional (3D) ordered macroporous bimetallic (Mn, Fe) selenide/carbon composite with heterojunction interface for high-performance sodium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(33): 40100-40114.
- [12] ZHANG T, QIU D P, HOU Y L. Free-standing and consecutive ZnSe@carbon nanofibers architectures as ultra-long lifespan anode for flexible lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 94: 106909.
- [13] YU L T, KIM K S, SAEED G, et al. Hybrid ZnSe-SnSe₂ nanoparticles embedded in N-doped carbon nanocube heterostructures with enhanced and ultra-stable lithium-storage performance[J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(24): 4732-4744.
- [14] TANG C J, WEI X J, CAI X Y, et al. ZnSe microsphere/multiwalled carbon nanotube composites as high-rate and long-life anodes for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 19626-19632.
- [15] LIU P, HAN J, ZHU K J, et al. Heterostructure $\text{SnSe}_2/\text{ZnSe}@\text{PDA}$ nanobox for stable and highly efficient sodium-ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(24): 2000741.
- [16] LIANG Z X, LI Q H, ZHANG W, et al. Pomegranate-inspired porous $\text{SnSe}/\text{ZnSe}@\text{C}$ anode: A stress-buffer nanostructure for fast and ultrastable sodium-ion storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 75: 369-377.
- [17] QIAN Z B, WANG X J, LIU T, et al. Nickel-cobalt selenide@N-doped carbon towards high-performance anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104522.
- [18] ZHANG Y, WANG P X, YIN Y Y, et al. Heterostructured $\text{SnS}-\text{ZnS}@\text{C}$ hollow nanoboxes embedded in graphene for high performance lithium and sodium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 1042-1051.
- [19] ZHOU Q P, WANG D W, LIAN Y, et al. Rechargeable aluminum-ion battery with sheet-like MoSe_2/C nanocomposites cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 354: 136677.
- [20] HUANG Z X, LIU B, KONG D Z, et al. SnSe_2 quantum dot/rGO composite as high performing lithium anode[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 92-101.
- [21] LI J, LUO W B, ZHANG Z, et al. ZnSe/SnSe₂ hollow microcubes as cathode for high performance aluminum ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 639: 124-132.

Preparation and Electrochemical Properties of Cubic ZnSe/SnSe@C Composites for Sodium Ion Battery Cathode

LEI Yunping¹, LI Aimin², FENG Li², DONG Yaqian^{2,3}, ZHANG Yaohui^{2,3}

(1. Shanxi Provincial Department of Natural Resources, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Institute of Geological Survey Co., Ltd., Taiyuan 030024, China; 3. School of Energy and Power Engineering, North University of China, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Nano-cube ZnSn(OH)₆ precursor was prepared by hydrothermal reaction at room temperature with zinc chloride, tin tetrachloride and sodium hydroxide as raw materials and polyethylene glycol-4000 as additive. Cubic ZnSe/SnSe@C composites were prepared by carbon coating the precursor with dopamine hydrochloride and high temperature selenization. The microstructure and phase composition of the composites prepared under different molar ratios of zinc chloride to tin tetrachloride (1:1, 1:2, 2:1), as well as their electrochemical properties as anode materials for sodium ion batteries were studied. The results show that when the molar ratio of zinc chloride to tin tetrachloride was 1:2 and 2:1, there were aggregated nanoparticles in the composites, and no carbon uniformly coated cube particles were found. When the molar ratio of zinc chloride to tin tetrachloride was 1:1, the cube had a regular shape and evenly dispersed, whose surface was uniformly coated with a layer of carbon. The phase of all composites consisted of ZnSe and SnSe, and had a good crystallization. After cycling for 40 cycles at the current density of 100 mA · g⁻¹, the mass specific capacity of the composite under zinc chloride to tin tetrachloride molar ratio of 1:1 still maintained 410 mA · h · g⁻¹, and the Coulomb efficiency was about 94.6%, which was significantly higher than those of the composites prepared under zinc chloride to tin tetrachloride molar ratio of 1:2 or 2:1. After cycling for 200 cycles at a high current density of 1 A · g⁻¹, the mass specific capacity of the composite prepared under the zinc chloride to tin tetrachloride of 1:1 could still reach 330 mA · h · g⁻¹, and the Coulomb efficiency was close to 100%, indicating excellent cyclic stability. Compared with those of zinc chloride to tin tetrachloride molar ratio of 1:2 or 2:1, the composite prepared under zinc chloride to tin tetrachloride molar ratio of 1:1 had lower charge transfer impedance and faster ion diffusion rate, and showed excellent electrochemical performance.

Key words: cubic ZnSe/SnSe@C composite; anode material; sodium ion battery; electrochemical performance

中文核心期刊《机械工程材料》2025年征订启事

《机械工程材料》杂志创刊于1977年,由上海材料研究所有限公司主办,为中国机械工程学会材料分会会刊,是国内外公开发行的有关工程材料研究与生产应用的专业技术期刊,是中文核心期刊、中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊、中国科技核心期刊、RCCSE中国核心学术期刊、《中国学术期刊影响因子年报》统计源期刊。《机械工程材料》杂志报道内容涵盖金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料以及复合材料等传统及新型工程材料的最新研究及应用成果,主要栏目有综述、试验研究、新材料新工艺、材料性能及应用、纳米材料、残余应力、物理模拟与数值模拟、失效分析等,可供从事与材料生产研究相关的研发与技术人员阅读参考。近年来,《机械工程材料》杂志抓住国内外研究热点,推出了“材料表面工程”“残余应力调控与检测”“力学超材料”“电子陶瓷”“增材制造”“金属材料强韧均衡”等专题报道,受到了广大读者的欢迎。

《机械工程材料》杂志为大16开,每月20日出版,国际标准连续出版物号为ISSN 1000-3738,国内统一连续出版物号为CN 31-1336/TB,国际期刊

刊名代码(CODEN)为JGCAEL。国内各地邮政局(所)或本刊发行部均可订阅,邮发代号4-221,发行价30元/册,360元/年,可以破季破年订阅;本刊发行部还提供电子期刊订阅服务,电子期刊为PDF格式,通过E-mail发送给读者,订阅价为90元/年,比邮购费用低,且比邮局发行快10天左右。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

投稿网址: <https://jxgccl.mat-test.com/>

联系地址:上海市虹口区邯郸路99号,邮编200437

编辑部:021-65556775-368, 021-65541496;
mem@mat-test.com

发行部:021-65556775-311, 021-65527634;
wm@mat-test.com

广告部:021-65556775-319, 021-65544943;
admem@mat-test.com

《机械工程材料》编辑部