

(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
2023 年 3 月 30 日 (30.03.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/045336 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/090535

(22) 国际申请日: 2022 年 4 月 29 日 (29.04.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111112156.5 2021 年 9 月 23 日 (23.09.2021) CN

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。 湖南邦普循环

科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路 508 号, Hunan 410600 (CN)。 湖南邦普汽车循环有限公司 (HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市金洲新区金沙东路 018 号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 盛天都 (SHENG, Tiandu); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。 李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。 刘勇奇 (LIU, Yongqi); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。 曹凯峰 (CAO, Kaifeng); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信

(54) **Title:** HOLLOW NANO-SELENIDE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种中空纳米硒化物及其制备方法和应用

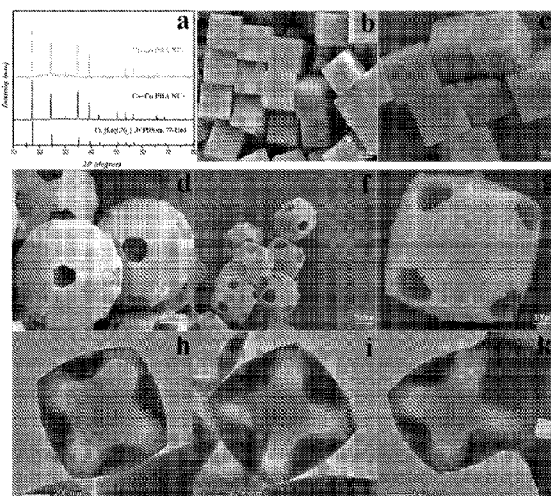


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are a hollow nano-selenide, a preparation method therefor and an application thereof, belonging to the technical field of selenides and sodium-ion batteries. The chemical formula of the hollow nano-selenide is $M-CoSe_2$, M being one of Cu , Ag , or Au . An $M-CoSe_2$ nanocube combines advantages of a hollow nanostructure and metal ion doping, and displays excellent sodium storage performance when applied in a sodium-ion battery. Since a hollow portion can effectively accommodate volume expansion changes during sodium intercalation and sodium removal, constructing a nanocube can expand a contact area between an electrode and electrolyte to improve electrochemical kinetics, thereby having excellent sodium storage performance.

(57) **摘要:** 属于硒化物及钠离子电池技术领域, 公开一种中空纳米硒化物及其制备方法和应用, 中空纳米硒化物的化学式为 $M-CoSe_2$, M 为 Cu 、 Ag 、 Au 中的一种。 $M-CoSe_2$ 纳米立方体结合中空纳米结构和金属离子掺杂的优势, 应用于钠离子电池可显示出优异的钠储存性能。 由于中空内部可以有效地适应在嵌钠和脱钠过程中的体积膨胀变化, 而构造纳米立方体可以在电极和电解质之间扩大接触面积改善了电动力学性能, 因而具有优异的钠存储性能。

大道6号, Guangdong 528137 (CN)。 刘芳凌(LIU, Fangling); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。 彭海龙(PENG, Hailong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司(JIAQUAN IP LAW); 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, 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, IT, JM, 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, 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, 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))。

一种中空纳米硒化物及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及硒化物及钠离子电池技术领域，特别是涉及一种中空纳米硒化物及其制备方法和应用。

背景技术

钠离子工作电池与锂离子工作电池具有十分相似的储能理论，因为钠资源储量非常丰富并且价格也十分便宜，钠离子电池被认为是一种应用发展前景辽阔的能源储存技术，最根本的挑战是找到适合用于高效储能的钠离子电极材料。

虽然钠与锂具有相似的理化性质，但是由于钠离子有效半径大于锂离子有效半径，大部分适合于锂离子工作电池的材料不能直接推广应用在钠离子电池。迄今为止，在现有负极材料中，既能用于锂离子电池，又能直接被用于钠离子电池的高容量负极材料包括简单金属、合金、钴基金属氧化物和过渡金属硒元素化合物。钴基金属氧化物和过渡金属硒元素化合物因其结构坚固、成本低、制备简单和理论容量高等特点引起了极大的关注。然而，过渡金属硒化物在充放电过程中体积变化明显，反应动力学缓慢，导致容量迅速下降。

发明内容

本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明提供一种中空纳米硒化物及其制备方法和应用，该中空纳米硒化物可以提高电极材料的循环寿命和倍率性能。

为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

一种中空纳米硒化物，其化学式为 $M\text{-CoSe}_2$ ，所述 M 为 Cu 、 Ag 、 Au 中的一种。

优选地，所述中空纳米硒化物的比表面积为 $42.5\text{-}46.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

一种中空纳米硒化物的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将钴盐、柠檬酸钠、六氰基钴酸盐在水存在下反应，固液分离，得到钴普鲁士蓝类似物 Co-Co PBA 纳米立方体；

(2) 将所述钴普鲁士蓝类似物 Co-Co PBA 纳米立方体溶于有机溶剂中，再加入碱

液，沉淀反应，固液分离，得到钴普鲁士蓝类似物 Co-Co PBA NFS 纳米立方体；

(3) 将所述钴普鲁士蓝类似物 Co-Co PBA NFS 纳米立方体和氢硒酸盐混合，再加入还原剂，进行水热反应，固液分离，得到 CoSe₂ 纳米立方体；

(4) 将所述 CoSe₂ 纳米立方体和重金属盐溶于有机溶剂中，进行水热反应，固液分离，得到 Cu-CoSe₂ 纳米立方体；所述重金属盐中的重金属为 Cu、Ag、Au 中的至少一种。

优选地，步骤 (1) 中，所述钴盐为乙酸钴、硝酸钴、碳酸钴或硫酸钴中的至少一种。

进一步优选地，所述钴盐为乙酸钴。

更优选地，所述乙酸钴的浓度为 0.6-0.8 mmol。

优选地，步骤 (1) 中，所述柠檬酸钠的浓度为 0.9-1.0 mmol。

优选地，步骤 (1) 中，所述钴盐和柠檬酸钠的质量比为 (1-2) : 3。

优选地，步骤 (1) 中，所述六氰基钴酸盐为六氰基钴酸钾、六氰基钴酸钠中的一种。

进一步优选地，所述六氰基钴酸盐为六氰基钴酸钾。

更优选地，所述六氰基钴酸钾的浓度为 0.4-0.6 mmol。

优选地，步骤 (1) 中，所述加入六氰基钴酸盐混合反应后还包括将反应所得沉淀物进行静置老化；所述静置时间为 20-30h。

优选地，步骤 (2) 和步骤 (4) 中，所述有机溶剂为无水乙醇。

优选地，步骤 (2) 中，所述碱液为氨水、氢氧化钠溶液中的一种。

进一步优选地，所述碱液为氨水。

优选地，步骤 (3) 中，所述钴普鲁士蓝类似物 Co-Co PBA NFS 纳米立方体和氢硒酸盐的质量比为 (1.5-2) : (6-8)。

优选地，步骤 (3) 中，所述还原剂为硼氢化钠、水合肼中的一种。

进一步优选地，所述还原剂为水合肼。

优选地，步骤 (4) 中，所述水热反应的温度为 120-180℃，水热反应的时间为 4-8h。

优选地，步骤 (4) 中，所述固液分离后还包括将固相进行干燥，所述干燥的温度

为 60-80℃，干燥的时间为 12-20 h。

优选地，步骤（4）中，所述氢硒酸盐为硒化钠、硒化钾中的一种。

更优选地，所述氢硒酸盐为硒化钠。

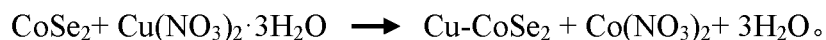
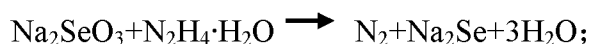
优选地，步骤（4）中，所述重金属盐为硝酸铜、硝酸银中的一种。

进一步优选地，所述重金属盐中的重金属为 Cu。

本发明提供一种钠离子电池负极，包括所述的中空纳米硒化物。

本发明还提供一种钠离子电池，包括所述的钠离子电池负极。

反应方程式：



本发明的制备原理：

本发明通过模板法、刻蚀等方法制备具有可以控制形貌的中空结构的纳米材料，具体如下：首先，将 Co 类普鲁士蓝类似物反应后，静置老化，得到 Co-Co PBA 纳米立方体，再利用碱液（氨水）刻蚀，获得 Co-Co NFS 纳米立方体，之后与 Se^{2-} 离子进行阴离子交换反应，转变成分层中空 CoSe₂ 纳米立方体；最后利用金属离子（铜、金、银）的阳离子交换反应，在 CoSe₂ 纳米立方体中掺入金属离子（铜、金、银），得到 M-CoSe₂ 纳米立方体。

本发明的有益效果如下：

（1）本发明制备的 M-CoSe₂ 纳米立方体结合中空纳米结构和金属离子掺杂的优势，应用于钠离子电池可以增强的钠储存性能。由于中空内部可以有效地适应在嵌钠和脱钠过程中的体积膨胀变化，而构造纳米立方体可以在电极和电解质之间扩大接触面积改善了电动力学性能，因而具有优异的钠存储性能。本发明先制备中空纳米硒化物，再掺杂金属离子提高电极材料的循环寿命和倍率性能。电化学性能测试结果显示，在 0.1 A g⁻¹ 的电流密度下，经过循环 100 圈后的比容量为 450 mA h g⁻¹，其有效容量保持率为 90.0 %。

（2）本发明得到 M-CoSe₂ 纳米立方体，其具有独特结构的中空纳米结构，表面积

可达 $42.5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 以上。

(3) 本发明的制备方法简单（模板法、刻蚀、离子交换等），原料易获得，通过控制刻蚀时间（刻蚀时间范围优选为 5-30min）可以调控不同形貌的中空结构的纳米材料，所制备的形貌独特、新奇，具有很好的电化学性能。而且本发明采用的模板法不仅可以应用于硒基体系中，也能够应用于其它体系（S 基体系）中，适用性十分广泛，因而对于钠离子电池负极材料的研究具有现实意义。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 的(a) Co-Co PBA 和 Co-Co PBA NFS 纳米立方体的 XRD 图，(b-c) Co-Co PBA 纳米立方体的 SEM 图，(d-g) Co-Co PBA NFS 纳米立方体的 SEM 图，(h-k) Co-Co PBA NFS 纳米立方体的 TEM 图；

图 2 为本发明实施例 1 的 (a-b) CoSe_2 纳米立方体的 SEM 图，(c-d) Cu-CoSe_2 纳米立方体的 SEM 图，(e) CoSe_2 纳米立方体的 XRD 图，(f) Cu-CoSe_2 纳米立方体的 XRD 图；

图 3 为实施例 1 的(a-b) Cu-CoSe_2 纳米立方体的 TEM 图，(c)实施例 1 的 Cu-CoSe_2 中 Cu、Co 和 Se 元素的 mapping 图；

图 4 的(a) 为实施例 1 的 Cu-CoSe_2 纳米立方体材料和对比例 1 的 CoSe_2 纳米立方体材料在 0.1Ag^{-1} 电流密度下充放电曲线；(b)为实施例 1 的 Cu-CoSe_2 纳米立方体材料和对比例 1 的 CoSe_2 纳米立方体材料在 $0.1-2\text{Ag}^{-1}$ 电流密度下的倍率性能；(c) 为实施例 1 的 Cu-CoSe_2 纳米立方体材料和对比例 1 的 CoSe_2 纳米立方体材料在 0.1Ag^{-1} 电流密度下循环稳定性。

具体实施方式

以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述，以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然，所描述的实施例只是本发明的一部分实施例，而不是全部实施例，基于本发明的实施例，本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例，均属于本发明保护的范围。

实施例 1：中空纳米硒化物的制备

本实施例的中空纳米硒化物，其化学式为 Cu-CoSe_2 。

本实施例的中空纳米硒化物的制备方法，包括以下步骤：

(1) **Co-Co PBA 纳米立方体的制备**：将 0.6mmol 的乙酸钴与 0.9mmol 的柠檬酸钠溶解在 20mL 的去离子水里，作为 A 化学溶液，再将 0.4mmol 的六氰基钴酸钾溶解在

20 mL 的去离子水里, 作为 B 化学溶液, 把 A 化学溶液和 B 化学溶液混合磁力搅拌 3 min, 并在室温下静置 20 h, 离心, 收集沉淀物, 用去离子水与乙醇洗涤, 在真空烘箱里于 60°C 干燥 24 h, 得到 Co-Co PBA 纳米立方体。

(2) Co-Co PBA NFS 纳米立方体的制备: 将 20 mg 的 Co-Co PBA 粉末溶于 10 mL 的无水乙醇中得到 A 化学溶液, 并且将 20 mL 的去离子水倒入 5 mL 的质量分数为 28% 氨水得到 B 化学溶液, 把化学溶液 A 与化学溶液 B 混合, 并在磁力搅拌下混合 10 min, 离心, 收集沉淀物, 用去离子水与无水乙醇洗涤, 再在真空烘箱 60°C 真空干燥 24h, 得到 Co-Co PBA NFS 纳米立方体。

(3) CoSe₂ 纳米立方体的制备: 称量 7.5mg Co-Co PBA NFs 粉末溶于 10mL 去离子水中得到 A 溶液, 然后称重 30 mg 硒化钠并溶于且溶于 10 mL 去离子水得到 B 化学溶液, 把 A 化学溶液和 B 化学溶液混合, 再加入 0.8mL 水合肼 (N₂H₄·2H₂O) 搅拌 10min 后转移到水热反应釜里, 并且置于 120°C 的水热反应炉里放置加热处理 4 h, 反应结束后用去离子水与乙醇洗涤, 离心收集整理黑色沉淀物, 最终在 60°C 真空干燥 12h, 得到 CoSe₂ 纳米立方体。

(4) Cu-CoSe₂ 纳米立方体的制备: 称量 15mg CoSe₂ 和 50 mg 三水硝酸铜溶于 20 mL 无水乙醇后, 转移到水热反应釜里, 并且置于 120°C 的水热反应炉里并且加热处理 4 h, 用乙醇与去离子水洗涤, 离心收集沉淀物, 最后置于 60°C 的真空干燥箱中并真空干燥 12 h, 得到 Cu-CoSe₂ 纳米立方体。

本实施例制备的 Cu-CoSe₂ 纳米立方体的比表面积为 45.2 m² g⁻¹。

实施例 2: 中空纳米硒化物的制备

本实施例的中空纳米硒化物, 其化学式为 Cu-CoSe₂。

本实施例的中空纳米硒化物的制备方法, 包括以下步骤:

(1) Co-Co PBA 纳米立方体的制备: 将 0.6 mmol 的乙酸钴与 0.9 mmol 的柠檬酸钠溶解在 20 mL 的去离子水里, 作为 A 化学溶液, 再将 0.4 mmol 的六氰基钴酸钾溶解在 20 mL 的去离子水里, 作为 B 化学溶液, 把 A 化学溶液和 B 化学溶液混合磁力搅拌 3 min, 并在室温下静置 20 h, 离心, 收集沉淀物, 用去离子水与乙醇洗涤, 在真空烘箱里于 60°C 干燥 24 h, 得到 Co-Co PBA 纳米立方体。

(2) Co-Co PBA NFS 纳米立方体的制备: 将 20 mg 的 Co-Co PBA 粉末溶于 10 mL 的无水乙醇中得到 A 化学溶液, 并且将 20 mL 的去离子水倒入 5 mL 的质量分数为 30%

氨水得到 B 化学溶液, 把化学溶液 A 与化学溶液 B 混合, 并在磁力搅拌下混合 10 min, 离心, 收集沉淀物, 用去离子水与无水乙醇洗涤, 再在真空烘箱 60℃ 真空干燥 24h, 得到 Co-Co PBA NFS 纳米立方体。

(3) CoSe₂ 纳米立方体的制备: 称量 7.5mg Co-Co PBA NFs 粉末溶于 10mL 去离子水中得到 A 溶液, 然后称重 30 mg 硒化钠并溶于且溶于 10 mL 去离子水得到 B 化学溶液, 把 A 化学溶液和 B 化学溶液混合, 再加入 0.8mL 水合肼 (N₂H₄·2H₂O) 搅拌 10min 后转移到水热反应釜里, 并且置于 120℃ 的水热反应炉里放置加热处理 4 h, 反应结束后用去离子水与乙醇洗涤, 离心收集整理黑色沉淀物, 最终在 60℃ 真空干燥 12h, 得到 CoSe₂ 纳米立方体。

(4) Cu-CoSe₂ 纳米立方体的制备: 称量 15mg CoSe₂ 和 40 mg 三水硝酸铜溶于 20 mL 无水乙醇后, 转移到水热反应釜里, 并且置于 120℃ 的水热反应炉里并且加热处理 4 h, 用乙醇与去离子水洗涤, 离心收集沉淀物, 最后置于 60℃ 的真空干燥箱中并真空干燥 12 h, 得到 Cu-CoSe₂ 纳米立方体。

本实施例制备的 Cu-CoSe₂ 纳米立方体的比表面积为 42.5 m² g⁻¹。

实施例 3: 中空纳米硒化物的制备

本实施例的中空纳米硒化物, 其化学式为 Cu-CoSe₂。

本实施例的中空纳米硒化物的制备方法, 包括以下步骤:

(1) Co-Co PBA 纳米立方体的制备: 将 0.6 mmol 的乙酸钴与 0.9 mmol 的柠檬酸钠溶解在 20 mL 的去离子水里, 作为 A 化学溶液, 再将 0.4 mmol 的六氰基钴酸钾溶解在 20 mL 的去离子水里, 作为 B 化学溶液, 把 A 化学溶液和 B 化学溶液混合磁力搅拌 3 min, 并在室温下静置 20 h, 离心, 收集沉淀物, 用去离子水与乙醇洗涤, 在真空烘箱里于 60℃ 干燥 24 h, 得到 Co-Co PBA 纳米立方体。

(2) Co-Co PBA NFS 纳米立方体的制备: 将 20 mg 的 Co-Co PBA 粉末溶于 10 mL 的无水乙醇中得到 A 化学溶液, 并且将 20 mL 的去离子水倒入 5 mL 的质量分数为 30% 氨水得到 B 化学溶液, 把化学溶液 A 与化学溶液 B 混合, 并在磁力搅拌下混合 10 min, 离心, 收集沉淀物, 用去离子水与无水乙醇洗涤, 再在真空烘箱 60℃ 真空干燥 24h, 得到 Co-Co PBA NFS 纳米立方体。

(3) CoSe₂ 纳米立方体的制备: 称量 7.5mg Co-Co PBA NFs 粉末溶于 10mL 去离子水中得到 A 溶液, 然后称重 30 mg 硒化钠并溶于且溶于 10 mL 去离子水得到 B 化学溶

液，把 A 化学溶液和 B 化学溶液混合，再加入 0.8mL 水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 搅拌 10min 后转移到水热反应釜里，并且置于 120℃ 的水热反应炉里放置加热处理 4 h，反应结束后用去离子水与乙醇洗涤，离心收集整理黑色沉淀物，最终在 60℃ 真空干燥 12h，得到 CoSe_2 纳米立方体。

(4) Cu-CoSe_2 纳米立方体的制备：称量 15mg CoSe_2 和 30mg 三水硝酸铜溶于 20 mL 无水乙醇后，转移到水热反应釜里，并且置于 140℃ 的水热反应炉里并且加热处理 4 h，用乙醇与去离子水洗涤，离心收集沉淀物，最后置于 60℃ 的真空干燥箱中并真空干燥 12 h，得到 Cu-CoSe_2 纳米立方体。

本实施例制备的 Cu-CoSe_2 纳米立方体的比表面积为 $43.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。

实施例 4：中空纳米硒化物的制备

本实施例的中空纳米硒化物，其化学式为 Ag-CoSe_2 。

本实施例的中空纳米硒化物的制备方法，包括以下步骤：

(1) Co-Co PBA 纳米立方体的制备：将 0.6 mmol 的乙酸钴与 0.9 mmol 的柠檬酸钠溶解在 20 mL 的去离子水里，作为 A 化学溶液，再将 0.4 mmol 的六氰基钴酸钾溶解在 20 mL 的去离子水里，作为 B 化学溶液，把 A 化学溶液和 B 化学溶液混合磁力搅拌 3 min，并在室温下静置 20 h，离心，收集沉淀物，用去离子水与乙醇洗涤，在真空烘箱里于 60℃ 干燥 24 h，得到 Co-Co PBA 纳米立方体。

(2) Co-Co PBA NFS 纳米立方体的制备：将 20 mg 的 Co-Co PBA 粉末溶于 10 mL 的无水乙醇中得到 A 化学溶液，并且将 20 mL 的去离子水倒入 5 mL 的质量分数为 30% 氨水得到 B 化学溶液，把化学溶液 A 与化学溶液 B 混合，并在磁力搅拌下混合 10 min，离心，收集沉淀物，用去离子水与无水乙醇洗涤，再在真空烘箱 60℃ 真空干燥 24h，得到 Co-Co PBA NFS 纳米立方体。

(3) CoSe_2 纳米立方体的制备：称量 7.5mg Co-Co PBA NFS 粉末溶于 10mL 去离子水中得到 A 溶液，然后称重 30 mg 硒化钠并溶于且溶于 10 mL 去离子水得到 B 化学溶液，把 A 化学溶液和 B 化学溶液混合，再加入 0.8mL 水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 搅拌 10min 后转移到水热反应釜里，并且置于 120℃ 的水热反应炉里放置加热处理 4 h，反应结束后用去离子水与乙醇洗涤，离心收集整理黑色沉淀物，最终在 60℃ 真空干燥 12h，得到 CoSe_2 纳米立方体。

(4) Ag-CoSe_2 纳米立方体的制备：称量 15mg CoSe_2 和 50 mg 硝酸银溶于 20 mL 无

水乙醇后, 转移到水热反应釜里, 并且置于 120℃的水热反应炉里并且加热处理 4 h, 用乙醇与去离子水洗涤, 离心收集沉淀物, 最后置于 60℃的真空干燥箱中并真空干燥 12 h, 得到 Ag-CoSe₂ 纳米立方体。

本实施例制备的 Ag-CoSe₂ 纳米立方体的比表面积为 44.9 m² g⁻¹。

对比例 1

本对比例中空纳米硒化物的制备方法, 包括以下步骤:

本对比例 1 与实施例 1 的区别在于, 没有步骤 (4) 的金属离子掺杂。

电化学性能:

图 1 为本发明实施例 1 的(a) Co-Co PBA 和 Co-Co PBA NFS 纳米立方体的 XRD 图, (b-c) Co-Co PBA 纳米立方体的 SEM 图, (d-g) Co-Co PBA NFS 纳米立方体的 SEM 图, (h-k) Co-Co PBA NFS 纳米立方体的 TEM 图; 从图 1 可得出的信息: 首先通过对 Co-Co PBA 纳米立方体和 Co-Co PBA NFS 纳米立方体的晶体结构材料进行 XRD 表征测试, 如图 1 (a) 对应的所有衍射峰均与标准卡片 Co₃[Co(CN)₆]₂ (JCPDS no 77-1161)的衍射峰相同, 可以得出此材料合成是成功的。用扫描电子显微镜和透射电镜研究了样品的形貌特征以及微观特征, 如图 1 (b-c) 所示, 扫描电子显微镜对 Co-Co PBA 纳米立方体材料进行表征, 结果显示 Co-Co PBA 纳米立方体具有高度均一性, 平均尺寸约为 350nm。在随后的化学蚀刻步骤中, 它们被转化为 Co-Co PBA NFS 纳米立方体, SEM 成像如图 1 (d-g) 所示, Co-Co PBA NFS 纳米立方体也显示出了均一性和独特的中空结构, 纳米框架均匀分布且具有光滑的表面, 纳米立方体的角要比平面暴露出更多的缺陷, 所以在这种结构中, Co-Co PBA NFS 纳米立方体首先在八个角处被刻蚀。Co-Co PBA NFS 的纳米立方体形态也通过 TEM 成像得到鉴定, 如图 1 (h-k) 所示, Co-Co PBA NFS 纳米立方体边缘的厚度为约 80nm, Co-Co PBA NFS 纳米立方体的 XRD 图谱显示的峰与 Co-Co PBA 纳米立方体的峰相同, 证明了在化学蚀刻步骤中结晶相没有变化。

图 2 为本发明实施例 1 的 (a-b) CoSe₂ 纳米立方体的 SEM 图, (c-d) Cu-CoSe₂ 纳米立方体的 SEM 图, (e) CoSe₂ 纳米立方体的 XRD 图, (f) Cu-CoSe₂ 纳米立方体的 XRD 图; 从图 2 中可得出的信息: 所获得 CoSe₂ 纳米立方体产品的典型 SEM 图像如图 2 (a) 所示, 仍然保留了 Co-Co PBA 前驱体的立方体形态和尺寸, 但表面非常粗糙, 并出现了许多小的纳米颗粒, 这可能是有些杂质残留。单个 CoSe₂ 纳米立方体放大 SEM 图像如图 2 (b) 所示, 壳由随机组装的超薄纳米片组成。Cu-CoSe₂ 纳米立方体 SEM 图像如图

2 (c-d) 所示, 掺杂 Cu^{2+} 离子后 CoSe_2 纳米立方体的结构形态得到了很好的维护, 可以从破裂的立方体中识别出中空内部, 中空结构可以使得有足够的体积支撑钠离子嵌入/脱出过程中引起的体积膨胀。 Cu-CoSe_2 纳米立方体和 CoSe_2 纳米立方体 XRD 表征测试如图 2 (e-f) 所示, 在水热条件下与适量的 Cu^{2+} 离子反应后, 与 CoSe_2 纳米立方体的衍射峰相比, 衍射峰变化不大。 CoSe_2 和 Cu-CoSe_2 纳米立方体的 XRD 精修结果表明, 与 CoSe_2 纳米立方体相比, Cu-CoSe_2 纳米立方体表现出较小的晶格膨胀, 小的晶格扩展膨胀可能会导致更高的迁移率和缺陷结构, 从而导致更高的电导率。

图 3 为 实施例 1 的(a-b) Cu-CoSe_2 纳米立方体的 TEM 图, (c)实施例 1 的 Cu-CoSe_2 中 Cu、Co 和 Se 元素的 mapping 图; 从图 3 可得出的信息: Cu-CoSe_2 纳米立方体 TEM 图像如图 3 (a-b) 所示, Cu-CoSe_2 纳米立方体继承了 CoSe_2 纳米立方体的分层空心结构, 从单个 Cu-CoSe_2 纳米立方体的放大 TEM 图像 (图 3a) 中可以观察到厚度约 250 nm, 从 TEM 图像可以清楚地识别出具有内部中空的结构。中空结构的演变可以归因于扩散效应具体而言, 在硒化过程中, Se^{2-} 离子首先与钴离子反应形成 CoSe_2 薄层, 这相当于是一种物理屏障, 阻碍了外部 Se^{2-} 离子与内部钴离子之间的化学反应。由于钴离子的尺寸较小, 与 Se^{2-} 离子的向内扩散相比, 钴离子的向外扩散占主导地位。结果就是硒化反应主要发生在预成型的 CoSe_2 壳上, 最终形成内部中空结构。如图 3 (c) 所示证实了 Cu、Co 和 Se 元素的均匀分布。

电化学性能图如图 4 ((a) 为实施例 1 的 Cu-CoSe_2 纳米立方体材料和对比例 1 的 CoSe_2 纳米立方体材料在 0.1 A g^{-1} 电流密度下充放电曲线; (b)实施例 1 的 Cu-CoSe_2 纳米立方体材料和对比例 1 的 CoSe_2 纳米立方体材料在 $0.1-2 \text{ A g}^{-1}$ 电流密度下的倍率性能; (c) 实施例 1 的 Cu-CoSe_2 纳米立方体材料和对比例 1 的 CoSe_2 纳米立方体材料在 0.1 A g^{-1} 电流密度下循环稳定性) 所示, 实施例 1 的电化学性能测试在 0.1 A g^{-1} 电流密度下经过 100 个循环后的比容量为 450 mA h g^{-1} , 当电流密度为 0.1 A g^{-1} 时, 在 100 个循环后观察到容量保持率为 90%。倍率性能则是在当电流密度分别为 0.1、0.2、0.5、和 1 A g^{-1} 时, Cu-CoSe_2 纳米立方体的放电容量分别为 470、464、448 和 407 mA h g^{-1} 。即使在 2 A g^{-1} 的大电流密度下, Cu-CoSe_2 纳米立方体仍可提供 387 mA h g^{-1} 的出色比容量, 这表明 Cu-CoSe_2 纳米立方体电极具有出色的比容量。与之形成鲜明对比的是, 对比例 1 中无 Cu 掺杂的 CoSe_2 纳米立方体的比容量在高电流密度下会迅速下降, 无 Cu 掺杂的 CoSe_2 纳米立方体的经过 80 个循环后容量迅速下降。

上面结合附图对本发明实施例作了详细说明, 但是本发明不限于上述实施例, 在所

属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内，还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外，在不冲突的情况下，本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

权 利 要 求 书

1.一种中空纳米硒化物，其特征在于，所述中空纳米硒化物的化学式为 $M-CoSe_2$ ，所述 M 为 Cu 、 Ag 、 Au 中的至少一种。

2.权利要求 1 所述的中空纳米硒化物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将钴盐、柠檬酸钠、六氰基钴酸盐在水存在下反应，固液分离，得到钴普鲁士蓝类似物 $Co-Co$ PBA 纳米立方体；

(2) 将所述 $Co-Co$ PBA 纳米立方体溶于有机溶剂中，再加入碱液，沉淀反应，固液分离，得到钴普鲁士蓝类似物 $Co-Co$ PBA NFS 纳米立方体；

(3) 将所述钴普鲁士蓝类似物 $Co-Co$ PBA NFS 纳米立方体和氢硒酸盐混合，再加入还原剂，进行水热反应，固液分离，得到 $CoSe_2$ 纳米立方体；

(4) 将所述 $CoSe_2$ 纳米立方体和重金属盐溶于有机溶剂中，进行水热反应，固液分离，得到 $Cu-CoSe_2$ 纳米立方体；所述重金属盐中的重金属为 Cu 、 Ag 、 Au 中的至少一种。

3.根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中，所述钴盐为乙酸钴、硝酸钴、碳酸钴或硫酸钴中的至少一种。

4.根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中，所述钴盐和柠檬酸钠的摩尔比为 (1-2) : 3；进一步地，步骤 (3) 中，所述钴普鲁士蓝类似物 $Co-Co$ PBA NFS 纳米立方体和氢硒酸盐的质量比为 (1.5-2) : (6-8)。

5.根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中，所述六氰基钴酸盐为六氰基钴酸钾、六氰基钴酸钠中的一种。

6.根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中，所述碱液为氨水、氢氧化钠溶液中的一种。

7.根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (3) 中，所述还原剂为硼氢化钠、水合肼中的一种。

8.根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (4) 中，所述氢硒酸盐为硒化钠、硒化钾中的一种或两种。

9.一种钠离子电池负极，其特征在于，包括要求 1 所述的中空纳米硒化物。

10.一种钠离子电池，其特征在于，包括要求9所述的钠离子电池负极。

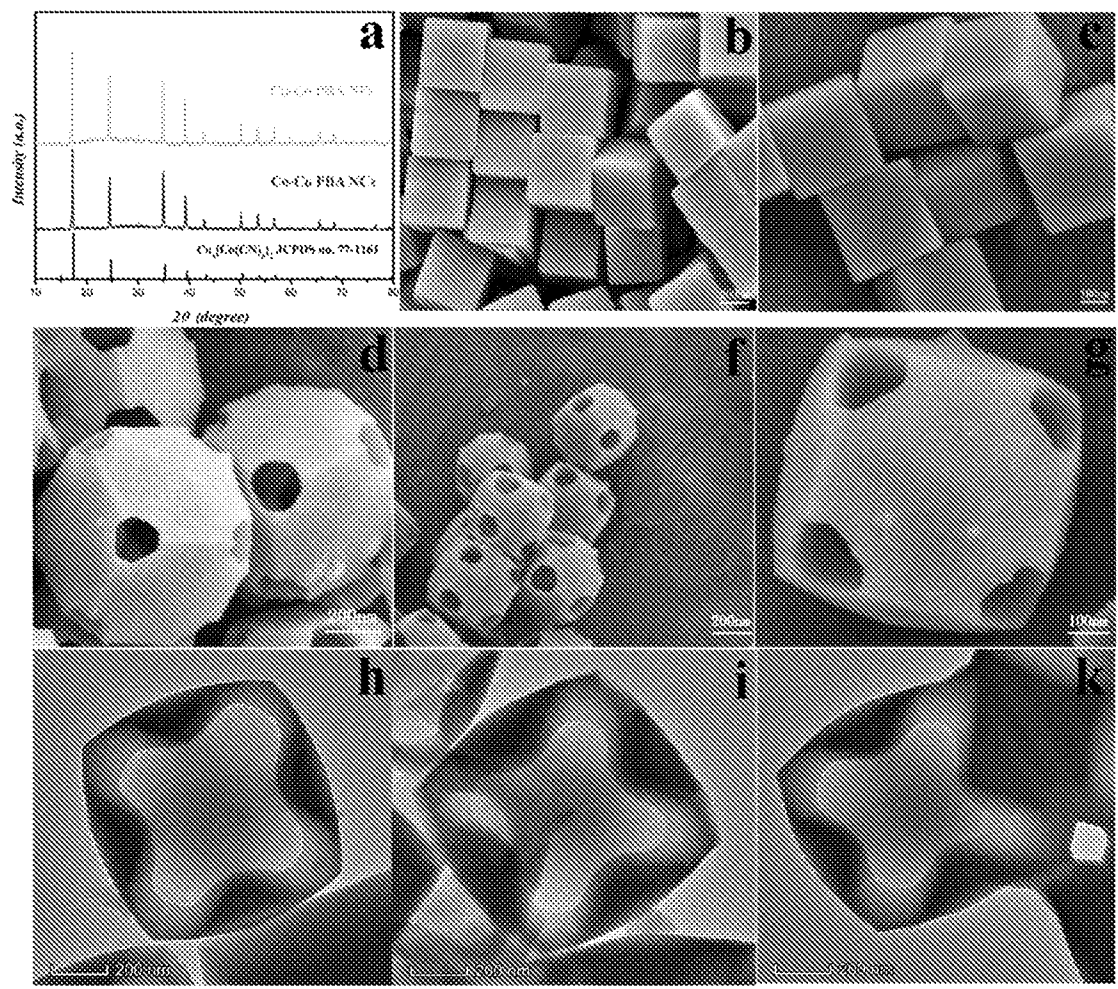


图 1

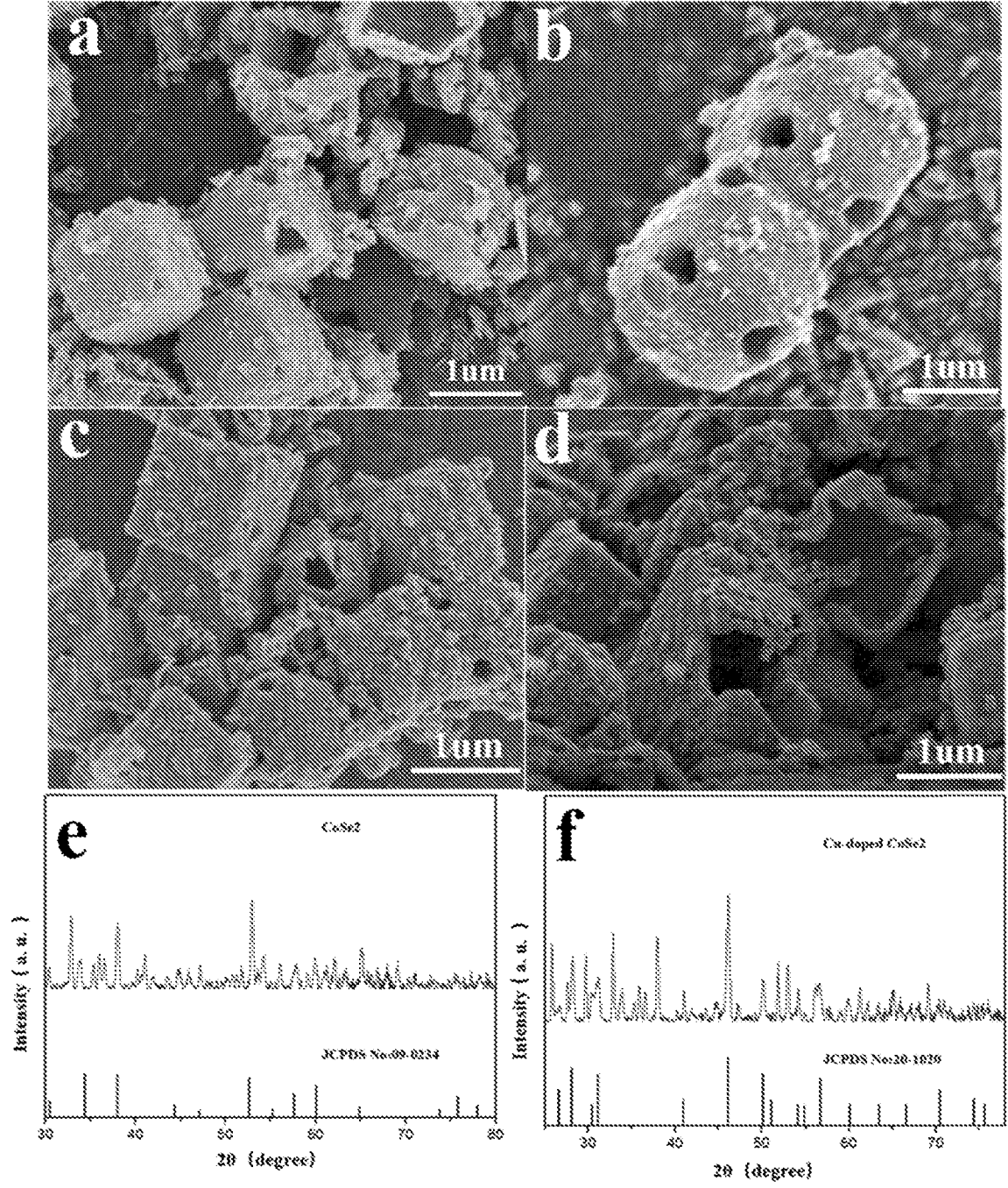


图 2

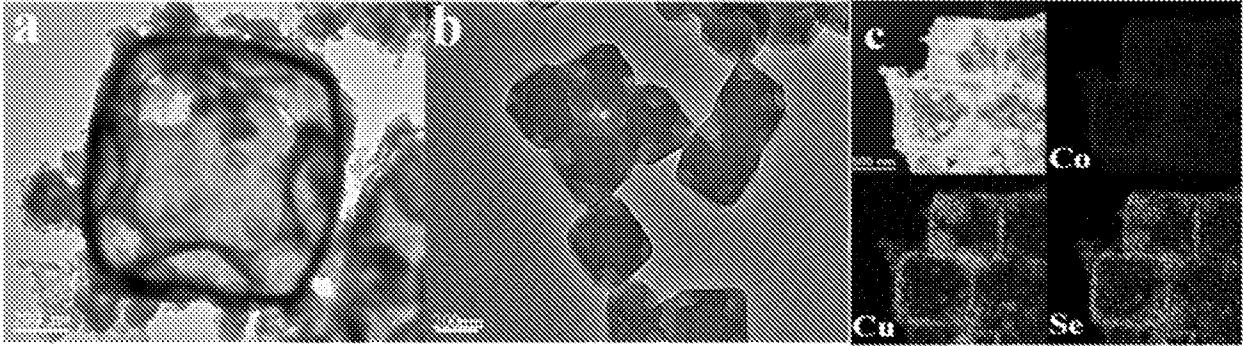


图 3

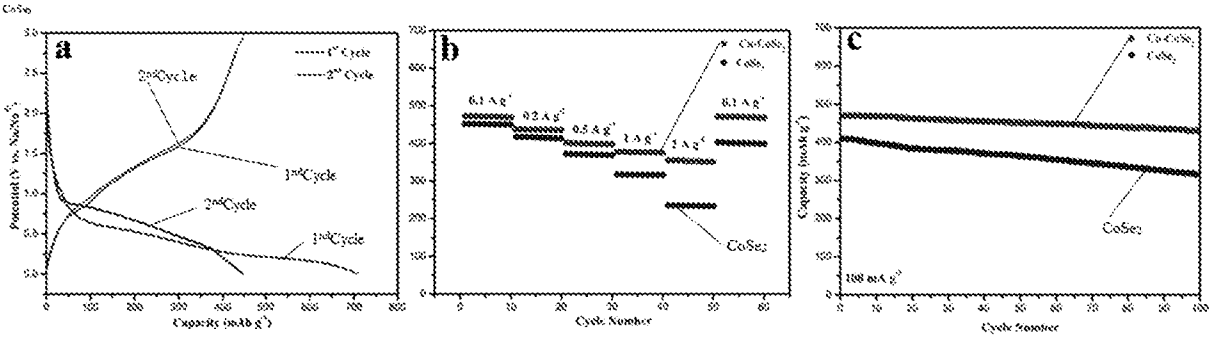


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/090535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

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

CNABS; CNTXT; DWPI; SIPOABS; USTXT; CNKI; IEEE: 钴普鲁士蓝, 中空, 立体, 纳米管, 腔, 多孔, 空心, 铜, 银, 硒化钴, 电极, 电池, cu, ag, au, CoSe2, Co, pba, cobalt, se, selenide, copper, silver, gold, battery, cell, electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHANG, Lijuan et al., "Synthesizing Cu-doped CoSe2 nanoframe cubics for Na-ion batteries electrodes," <i>Colloids and Surfaces A</i> , Vol. 628, 18 August 2021 (2021-08-18), ISSN: 0927-7757, pp. 1-6	1-10
X	CN 111321424 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23 June 2020 (2020-06-23) paragraph [0004]	1
PX	CN 113964317 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 21 January 2022 (2022-01-21) claims 1-10	1-10
A	JP 2009158771 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 16 July 2009 (2009-07-16) entire document	1-10
A	CN 106563813 A (INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 19 April 2017 (2017-04-19) entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2022

Date of mailing of the international search report

06 July 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/090535**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107321368 A (INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 07 November 2017 (2017-11-07) entire document	1-10
A	CN 106629865 A (XINJIANG INST OF LIGHT INDUSTRY TECHNOLOGY) 10 May 2017 (2017-05-10) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/090535

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	111321424	A	23 June 2020	None	
CN	113964317	A	21 January 2022	None	
JP	2009158771	A	16 July 2009	None	
CN	106563813	A	19 April 2017	CN 106563813	B 07 September 2018
CN	107321368	A	07 November 2017	CN 107321368	B 08 May 2020
CN	106629865	A	10 May 2017	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/090535

A. 主题的分类 H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)n 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS;CNTXT;DWPI;SIPOABS;USTXT;CNKI;IEEE;钴普鲁士蓝, 中空, 立体, 纳米管, 腔, 多孔, 空心, 铜, 银, 硒化钴, 电极, 电池, cu, ag, au, CoSe2, Co, pba, cobalt, se, selenide, copper, silver, gold, battery, cell, electrode				
C. 相关文件				
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求		
X	ZHANG, Lijuan et al., "Synthesizing Cu-doped CoSe2 nanoframe cubics for Na-ion batteries electrodes," Colloids and Surfaces A, 第628卷, 2021年8月18日 (2021 - 08 - 18), ISSN: 0927-7757, 第1-6页	1-10		
X	CN 111321424 A (太原理工大学) 2020年6月23日 (2020 - 06 - 23) 第[0004]段	1		
PX	CN 113964317 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2022年1月21日 (2022 - 01 - 21) 权利要求1-10	1-10		
A	JP 2009158771 A (NAT INST OF ADV IND & TECHNOL) 2009年7月16日 (2009 - 07 - 16) 全文	1-10		
A	CN 106563813 A (中国科学技术大学先进技术研究院) 2017年4月19日 (2017 - 04 - 19) 全文	1-10		
A	CN 107321368 A (中国科学技术大学先进技术研究院) 2017年11月7日 (2017 - 11 - 07) 全文	1-10		
A	CN 106629865 A (新疆轻工职业技术学院) 2017年5月10日 (2017 - 05 - 10) 全文	1-10		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。				
<table><tr><td>* 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</td><td>“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</td></tr></table>			* 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
* 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 2022年6月22日		国际检索报告邮寄日期 2022年7月6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		受权官员 梅俊慧 电话号码 (86-27)-59371847		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/090535

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	111321424	A	2020年6月23日	无	
CN	113964317	A	2022年1月21日	无	
JP	2009158771	A	2009年7月16日	无	
CN	106563813	A	2017年4月19日	CN	106563813 B 2018年9月7日
CN	107321368	A	2017年11月7日	CN	107321368 B 2020年5月8日
CN	106629865	A	2017年5月10日	无	