



钠离子电池金属硒化物负极研究进展

贾淼^{1*}, 亓彤², 贾梦秋²

1. 北京工商大学化学与材料工程学院, 北京 100048

2. 北京化工大学北京市材料电化学过程与技术重点实验室, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: jiamiao@btbu.edu.cn

收稿日期: 2021-08-04; 接受日期: 2021-09-15; 网络版发表日期: 2021-11-25

北京工商大学青年教师科研启动基金(编号: QNJJ2021-22)资助项目

摘要 钠离子电池因其资源丰富、环境友好等优点成为最有可能代替锂离子电池的新一代储能体系。然而, 具有高容量、长循环稳定性的负极材料的缺失成为阻碍钠离子电池发展的关键。金属硒化物具有理论容量高、安全性好以及形貌容易设计等优点, 已经逐渐成为新一代钠离子电池负极的潜在替代材料。然而, 金属硒化物本征电导率低, 导致其循环稳定性较差, 一般需要通过形貌设计或掺杂、复合等方式进行改善。本文介绍了近年来多种金属硒化物在钠离子电池中的研究进展, 着重探讨了目前存在的问题及对应的解决方案, 并展望了金属硒化物在钠离子电池中的发展前景。

关键词 钠离子电池, 金属硒化物, 负极材料, 电化学性能

1 引言

随着“碳中和、碳达峰”概念的提出, 新能源的重要性日益突显。作为新能源中应用最广泛的一种, 锂离子电池已经广泛渗透进了人类的日常生活^[1,2]。然而, 地球上锂资源的储量十分有限, 且其分布的不均匀性导致我国锂离子电池的发展受到限制。因此, 寻求新型的低成本、资源丰富的高性能二次电池体系以替代锂离子电池成为能源可持续发展的关键。钠与锂属于同族元素, 从而具有很多相似的性质(表1), 且钠在地球上储量丰富、成本低廉, 因此, 钠离子电池已成为未来储能电池发展的重要方向之一^[3-5]。

然而, 阻碍钠离子电池发展的主要原因是钠离子相对锂离子较大的半径导致其循环寿命无法达到商业

化锂离子电池的标准, 如锂离子电池中商业化的石墨负极在钠离子电池中无法形成高容量的合金化合物而被限制了发展^[6-9]。因此, 新型高容量、长循环寿命负极材料的研发尤为重要。近年来, 碳材料、合金材料、金属氧/硫/硒化物等均被广泛研究, 其中碳材料循环性能稳定但容量低^[10]; 合金材料具有高的理论容量, 但存在巨大的体积膨胀^[11]; 金属氧化物理论容量较高, 但电导率较低^[12]。理想的钠离子电池负极材料需要满足高导电性、较小的体积膨胀以及长循环寿命等要求, 因此, 金属硫族化合物开始逐渐进入人们的视野。

金属硫族化合物包括金属硫化物与金属硒化物, 具有较大的层间距以及较高的理论容量, 因此被认为是最有应用前景的钠离子电池负极材料(图1)^[13-18]。而

引用格式: Jia M, Qi T, Jia M. Research progress of metal selenides anode materials for sodium-ion batteries. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 385-396, doi: [10.1360/SSC-2021-0173](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0173)

表 1 锂/钠性质对比

Table 1 Comparison of lithium/sodium

元素	离子半径 (pm)	标准电势 (V)	理论比容量 (mAh g ⁻¹)	地球储量 (%)	单价 (元 kg ⁻¹)
锂(Li)	69	-3.04	3862	0.006	40
钠(Na)	98	-2.71	1166	2.64	2

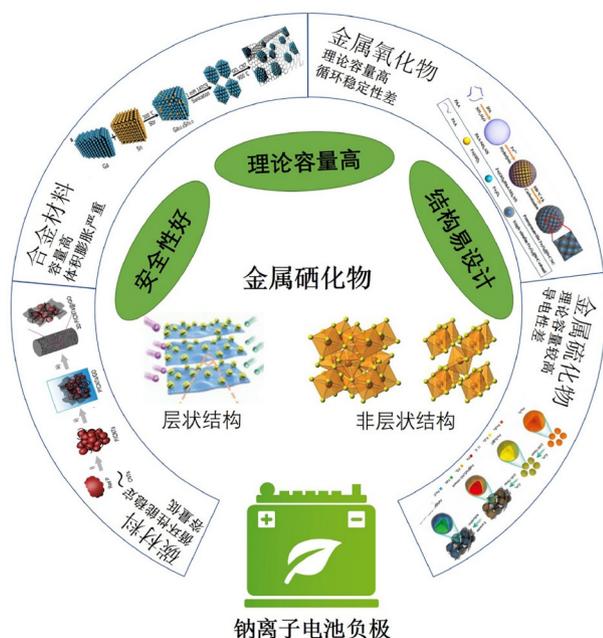


图 1 钠离子电池负极材料^[13-18](网络版彩图)

Figure 1 Anode materials of sodium ion batteries [13-18] (color online).

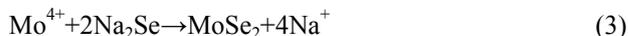
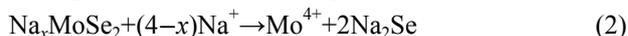
硒相比硫具有更大的原子半径以及更强的金属性, 且金属硒化物具有更窄的带隙和线宽, 因此具有更高的导电性以及更大的层间距^[19,20]. 同时, 金属硒化物在电化学脱嵌钠过程中发生转化/合金型反应机理, 从而表现出很高的储钠容量. 金属硒化物可以分为层状结构(包括MoSe₂、SnSe、SnSe₂、WSe₂、TiSe₂等)及非层状结构(包括FeSe₂、ZnSe、CoSe₂、NiSe₂等). 层状结构金属硒化物通常是由金属原子M夹在两层硒(Se)原子之间形成的三层结构(Se-M-Se), 层间以共价键相连, 而每个结构之间则是以范德华力结合, 钠离子很容易在其中嵌入与脱出; 而非层状金属硒化物大多可以从天然矿石中提出, 具有低成本以及高理论容量的优势^[21,22]. 因此, 金属硒化物成为近年的研究热点, 本文介绍了近年来研究最为广泛的几种金属硒化物负极材料.

2 金属硒化物作为钠离子电池负极材料的研究进展

2.1 层状金属硒化物

2.1.1 MoSe₂

作为近年来研究最为广泛的一种金属硒化物, MoSe₂具有典型的层状结构, 层间距约0.646 nm, 这种大的层间距有利于钠离子电化学脱嵌过程的进行. MoSe₂具有多相的结构, 包括1T八面体配位, 1T'八面体配位以及2H三角配位, 其中2H-MoSe₂为典型的间接带隙半导体, 与之相比, 1T/1T'-MoSe₂金属性更强, 具有较高的电子电导率, 因而在电化学储能领域有广泛的应用. MoSe₂的储钠机制如下^[23-25]:



然而, 1T/1T'-MoSe₂作为钠离子电池负极材料时容易出现较大的体积膨胀, 且在反应过程中易出现中间相多硒化物的“穿梭效应”, 这类多硒化物会溶解在电解质里, 并随之移动到正极发生电化学反应, 从而在正负极之间来回穿梭, 导致活性物质被不断消耗. 目前最常见的改性方法包括设计材料空间结构、纳米化或碳包覆等.

Wang等^[26]通过简单的热解法合成了片状的MoSe₂材料, 其在0.1 C下首次放电及充电过程中可以分别释放513以及440 mAh g⁻¹的容量. 作者通过非原位XRD图谱结合第一性原理计算的分析, 证明在充放电过程中发生的转化反应具有可逆性, 提出了一种“准二维能量有利轨道”, 即钠离子空位跃迁扩散机制, 在MoSe₂晶格中钠离子是由八面体间隙向四面体间隙跃迁, 而在MoSe₂表面则会变为由四面体间隙向八面体间隙扩散, 如图2a所示. Zhao等^[27]合成了具有边缘缺陷的纳米结构二硫化钼片晶, 其由高度缺陷的超小MoSe₂纳米片组成, 具有42.28 m² g⁻¹的比表面积以及0.302 cm³ g⁻¹的孔体积, 如图2b所示, 大的比表面积和

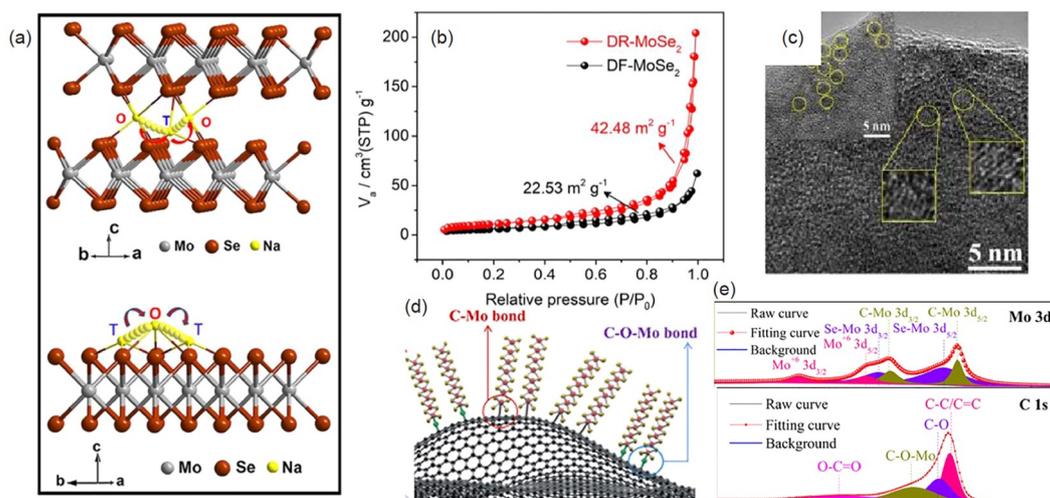


图2 (a) Na在MoSe₂层间和表面的迁移路径^[26]; (b) DR-MoSe₂和DF-MoSe₂的BET测试^[27]; (c) MoSe₂-MoO₃/C的HRTEM图像^[28]; (d) MoSe₂@rGO的微观键合; (e) Mo、C元素分峰图^[29](网络版彩图)

Figure 2 (a) The migration path of Na between the layers and on the surface of MoSe₂ [26]; (b) BET of DR-MoSe₂ and DF-MoSe₂ [27]; (c) HRTEM image of MoSe₂-MoO₃/C [28]; (d) the microscopic bonding of MoSe₂@rGO; (e) XPS fitting curves of Mo and C elements [29] (color online).

丰富的孔结构可以为钠离子的储存和转移提供更多的活性位点. 此外密度泛函理论(DFT)计算表明, 钠离子会在边缘位置以高结合能优先富集, 然后以低传输能垒沿基面扩散.

量子点作为典型的0维材料, 其极小的尺寸可以极大地缩短钠离子扩散路径, 同时增大材料的比表面积. Liu等^[28]以MOF为前驱体, 制备了量子点辅助自组装的MoSe₂-MoO₃/C复合材料, 如图2c所示, 量子点结构可以使材料更好地适应在脱嵌钠过程中产生的体积变化, 增强电子传输能力, 同时其多孔结构有利于电解液与复合材料的接触, 使该材料表现出优异的电化学性能, 在0.1 A g⁻¹的电流密度下循环500次后仍保持400 mA h g⁻¹, 而在3.0 A g⁻¹下循环2000次后容量保持18.5 mA h g⁻¹(容量保持率几乎为100%). 与结构设计相比, 与碳材料复合则是最常见的提升MoSe₂容量的方式, 如碳包覆或者负载. 具有二维片层结构的石墨烯是MoSe₂负载的最佳选择, Chong等^[29]合成了镶嵌在氧化还原石墨烯(rGO)上的MoSe₂纳米片, 石墨烯网络不仅可以缓解MoSe₂纳米片的团聚从而防止电极在循环过程中的粉碎, 而且还促进了电化学动力学过程, 其中C-Mo和C-O-Mo两种化学键的形成能够进一步保证结构的完整性, 加速电荷转移动力学, 如图2d所示. 该复合材料表现出优异的循环及倍率性能, 非原位XRD测试同样证实MoSe₂的最终放电产物是Na₂Se.

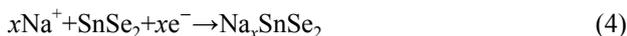
Zhang等^[30]通过水热法以及随后的煅烧制备了具有三维蜂窝结构的MoSe₂/rGO纳米复合材料. SEM图片显示, MoSe₂/rGO具有三维网络结构, 其中蜂窝结构是由层与层之间连接形成的. 层状多孔结构有利于钠离子的快速扩散和传输, 并提供了足够的活性位点, 石墨烯的添加可以在增大电导率的同时缓解钠离子脱嵌过程中材料的结构变化. 因此MoSe₂/rGO在0.1 A g⁻¹时可以达到300 mA h g⁻¹的放电容量, 并在100次循环后保持247 mA h g⁻¹, 显示出出色的倍率性能. 生物质碳成本低, 且其回收利用有助于减少环境污染, 因此是近年来碳包覆原材料的热点. Su等^[31]以山竹外壳衍生碳为基体, 通过水热法合成了碳包覆的MoSe₂/生物废物碳/碳纳米管复合材料(记为MoSe₂/BC/CNTs), 均匀分散的MoSe₂及其稳定的结构可以使复合材料达到405.0 mA h g⁻¹的优异储钠能力. 同时, 该复合材料在-10~60℃温度范围内均具有良好的稳定性. 此外, 通过在碳材料中进行杂原子的掺杂还可以进一步增加反应活性位点, 提升电子迁移速率. Xie等^[32]以沸石咪唑酯骨架(ZIF-8)衍生的氮掺杂多孔碳十二面体(N-PCD)为基体, 在其上原位生长MoSe₂, 得到MoSe₂/N-PCD复合材料, 氮掺杂的碳骨架可以为MoSe₂提供快速的电子转移途径, 同时两者之间的牢固界面可以缓解电极在电化学过程中的结构变化. 当用作钠离子电池负极材料时, MoSe₂/N-PCD在0.2 A g⁻¹的电流密度下表现

出 464 mAh g^{-1} 的高初始比容量, 经过500次循环后仍旧保持 437 mAh g^{-1} . 此外, 在 2 A g^{-1} 的大电流密度循环1000次后仍可显示出 223 mAh g^{-1} 的容量(容量保持率约83%).

2.1.2 SnSe/SnSe₂

具有高理论容量的层状硒化锡同样受到了越来越多的关注. 目前针对硒化锡的研究主要集中在SnSe和SnSe₂上. Sn金属电极的理论容量为 847 mAh g^{-1} , 这可以归因于其合金化反应: $4\text{Sn}+15\text{Na}^+\leftrightarrow\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$. 而形成金属硒化物后, SnSe和SnSe₂电极的理论容量分别可以达到780以及 756 mAh g^{-1} .

SnSe₂具有CdI₂型六方层状结构, 大的层间距有利于更多的钠离子嵌入, 并缓冲脱嵌钠过程中较大的体积变化. Zhang等^[33]系统研究了SnSe₂复合材料的性能及储钠机制, 通过选用新的硒源制备了SnSe₂纳米片及SnSe₂/rGO复合材料, 并推断出SnSe₂在电化学储钠过程中的反应如下(图3a):



与石墨烯的复合可以使电极有效地适应脱嵌钠带来的体积变化. 当SnSe₂与SnSe₂/rGO分别嵌钠形成Na₂Se时, 二者的模拟晶格膨胀分别为17.5%和1.0%, 证明具有高比表面积 of 的石墨烯是SnSe₂纳米片的合适载体, 因此当SnSe₂/rGO用作钠离子电池负极材料时, 在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下可以提供 798 mAh g^{-1} 的高初始容量, 经过100次循环后仍表现出 515 mAh g^{-1} 的可逆容量. 在此基础上, Liu等^[34]利用高能球磨法合成了均匀负载在石墨烯纳米片上的SnSe₂纳米颗粒, 粒径约为5 nm的SnSe₂颗粒可以有效地增加材料的比表面积, 并通过范德华力结合高导电石墨烯构造的多孔碳骨架, 得到的复合材料在 200 mA g^{-1} 的电流密度下可以展现出 777.6 mAh g^{-1} 的首次放电容量, 并能够保持 638.6 mAh g^{-1} 的可逆容量, 同时具有出色的倍率性能(5 A g^{-1} 下 517.8 mAh g^{-1})以及超长的循环寿命(2 A g^{-1} 下循环4000次后 252.9 mAh g^{-1}). 非原位XRD测试表明, SnSe₂的储钠过程是可逆的, 且在整个过程中石墨烯纳米片层的峰几乎没有变化, 这有助于减少SnSe₂纳米颗粒的团聚, 从而显著提升复合材料的电化学性能.

SnSe是一种p型半导体(带隙为0.9~1.3 eV), 具有

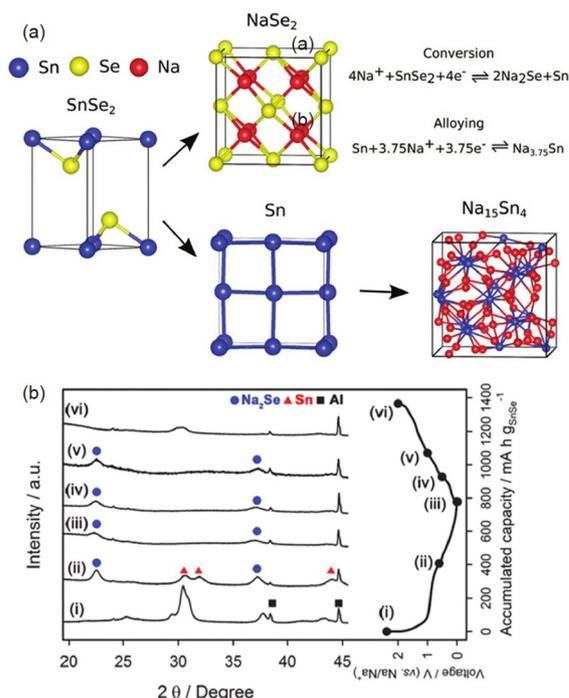
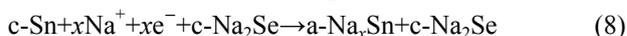


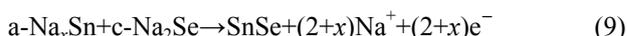
图3 (a) SnSe₂/rGO嵌钠过程结构演变示意图^[33]; (b) SnSe/C在不同电压下测试获得的非原位XRD曲线^[35](网络版彩图)
Figure 3 (a) Schematic diagram of the structure evolution of SnSe₂/rGO during the insertion process^[33]; (b) *ex-situ* XRD of SnSe/C under different voltages^[35] (color online)

正交晶体结构. Kim等^[35]通过简单的球磨法合成了SnSe/C复合材料, 在钠离子电池负极材料中显示出优异的电化学性能, 在50次循环后仍旧保持 707 mAh g^{-1} 的可逆容量, 并通过非原位XRD(图3b)分析了反应机理(其中a代表无定形态, c代表结晶态).

嵌钠过程:



脱钠过程:



然而, SnSe电极在循环过程中容易产生较大的体积膨胀, 由此导致较弱的循环稳定性以及动力学问题. 目前, 通常通过结构构建以及与其他材料复合等方法进行改善. 在结构构造方面, SnSe纳米片最为常见, 层状结构的2D电极材料在钠离子电池中具有巨大的应用潜力, Wang等^[36]利用新型胶体化学法, 制备了2D超薄层状的SnSe纳米片, 这种独特的结构可以实现钠离子电池中快速的离子及电子的传输, 在 50 mA g^{-1} 的电

流密度下能够保持 463 mAh g^{-1} 的容量. Yuan等^[37]通过不含表面活性剂的水溶液法在不到300 s内制备出了SnSe纳米片簇, 不仅在钠离子半电池中具有出色的电化学性能(738 mAh g^{-1} 的可逆容量), 在全电池中也显示出了非常高的放电电压平台(3.4 V)以及高能量密度(141 Wh kg^{-1}), 证明形貌控制对材料的电化学性能具有十分重要的意义.

除结构设计, 将SnSe与碳材料复合也是增强电化学性能的有效途径. 导电碳材料作为基体不仅可以提升材料的电子电导率, 还能为SnSe提供结构支撑, 缓解在充放电过程中产生的体积变化. Wang等^[38]利用简单的一锅溶剂热法制备了镶嵌在氮掺杂石墨烯上的无定形SnSe量子点($\sim 2 \text{ nm}$), 在1400次充放电循环后容量衰减率仅为0.014%, 这可归因于无定形结构可以抑制合金化反应中的体积变化, 同时SnSe与石墨烯之间的丰富化学键也保证了电子/离子的传输路径. Kong等^[39]采用静电纺丝结合随后的退火过程, 将SnSe纳米粒子均匀地嵌入碳纳米纤维中, 得益于核壳结构和一定的内部空间, 该复合材料在 1 A g^{-1} 的大电流密度下经过500次循环后仍能够保持 283.8 mAh g^{-1} 的可逆容量. 作者通过非原位的XRD、HRTEM以及原位交流阻抗等测试表征了复合材料的储钠机制, 进一步证明了SnSe的储钠机制是嵌入/转化以及合金化反应的结合.

2.1.3 WSe₂

WSe₂的晶体结构与MoSe₂非常相似(层间距为 $\sim 0.65 \text{ nm}$), 但与MoSe₂相比, WSe₂在钠离子电池负极材料的研究相对有限. Share等^[40]证明了WSe₂是一种高效负极材料, 在 20 mA g^{-1} 的电流密度下能够具有超过 200 mAh g^{-1} 的容量, 并同时电解液及黏结剂进行了分析对比, 其中采用CMC为黏结剂, EC/DEC为电解质的电池体系能够产生最高的容量和最佳的循环性能保持力. Yang等^[41]利用原位拉曼、非原位XRD等测试(图4a, b)系统地验证了WSe₂在充放电过程中的可逆转换机制:



为获得高性能WSe₂电极, Kim等^[42]制备了均匀组装在聚碳酸酯上的WSe₂纳米片, 并进一步以蔗糖作为碳源进行包覆, 将其作为钠离子电池柔性无黏结剂负

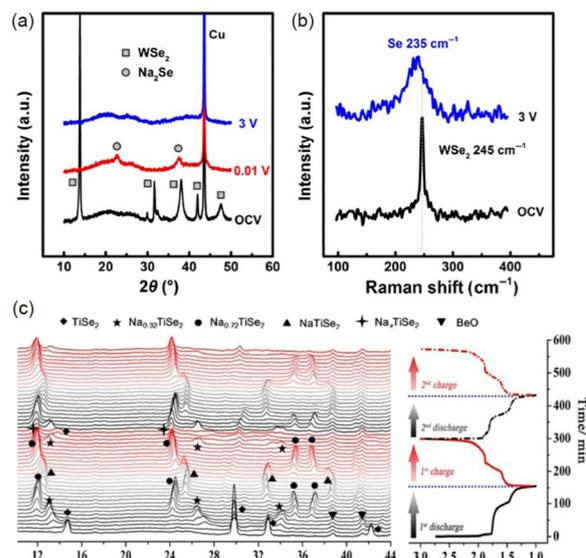


图4 WSe₂纳米片的非原位XRD (a)以及非原位拉曼测试(b)^[41]; (c) TiSe₂的原位XRD测试^[44](网络版彩图)

Figure 4 (a) *Ex-situ* XRD and (b) *ex-situ* Raman test of WSe₂ nanosheets [41]; (c) *in-situ* XRD test of TiSe₂ during the first two charge and discharge processes [44] (color online).

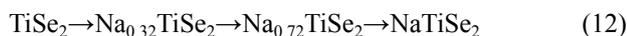
极材料, 表现出优异的电化学性能, 这不仅归因于聚碳酸酯及WSe₂之间的协同效应, 碳包覆也进一步提升了材料的电导率和循环稳定性. Kang等^[43]通过简便的方法合成了N、P共掺杂碳包覆的WSe₂, 超薄的WSe₂纳米片均匀地分布在碳基质中, 使该材料表现出高容量(0.1 A g^{-1} 下拥有 427 mAh g^{-1} 的容量)以及超长循环寿命(1 A g^{-1} 下循环1500次后仍旧保有 265 mAh g^{-1}). 同时, 将负极材料与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极组装成的钠离子全电池在 0.5 A g^{-1} 下循环120次后仍旧能够保持 210 mAh g^{-1} 的容量.

2.1.4 TiSe₂

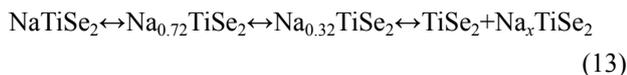
TiO₂因其特性已在太阳能电池、光催化、储能等领域得到了深入的研究, 然而, TiO₂属于半导体, 导电性差, 充放电过程中的倍率性能也并不理想, 因此, 与其同族的TiSe₂因具有优异的导电性而引起了研究者的关注. Zhang等^[44]研究了TiSe₂纳米片在钠离子电池中的电化学反应, 通过原位XRD测试(图4c), 可以观察到伴随钠离子的嵌入, 首先在电压1.7 V处出现类似六方结构的 $\text{Na}_{0.32}\text{TiSe}_2$, 当电池进一步放电至1.5 V时, 出现第二种层间距更大的六方相 $\text{Na}_{0.72}\text{TiSe}_2$, 当电池放电

至1.0 V时最终形成 NaTiSe_2 , 钠在 TiSe_2 中的嵌入和脱出会经历以下的阶段:

放电:



充电:



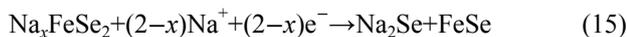
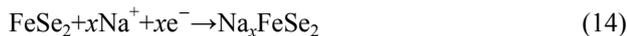
TiSe_2 负极具有良好的比容量(0.1 A g^{-1} 下 147 mAh g^{-1})、优异的循环性能(0.5 A g^{-1} 下循环500次后仍保持 115 mAh g^{-1})及倍率性能(在 $5/10 \text{ A g}^{-1}$ 的电流密度下拥有 $110/103 \text{ mAh g}^{-1}$), 然而, 其容量仍旧有待提高. Li等^[45]制备了 TiO_2 -CNFs, 并进一步与硒粉进行硒化反应, 得到了 TiO_2 - TiSe_2 -CNFs, 得益于三者之间的协同作用, 复合材料的性能得到显著提升, 在 0.1 A g^{-1} 下循环600次后仍有 230 mAh g^{-1} . Yang等^[46]通过简单的两步油相法制备了异质结构掺杂 $\text{TiSe}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料, 独特的异质结构以及组分间的协同效应使其在钠离子电池中表现出出色的性能, 在 0.1 A g^{-1} 下循环100次后保持 402.3 mAh g^{-1} 的高可逆容量, 在 4 A g^{-1} 则仍能保持 203.3 mAh g^{-1} 的高倍率性能.

2.2 非层状金属硒化物

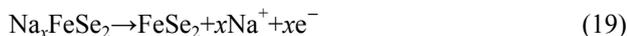
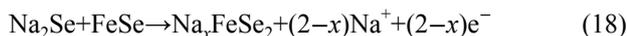
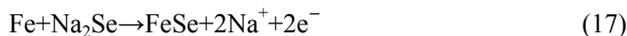
2.2.1 FeSe_2

作为一种具有理论容量高、环保、资源广泛的材料, FeSe_2 引起了电池研究者的极大兴趣. Zhang等^[47]利用CV测试结合非原位XRD测试(图5a, b)探究了 FeSe_2 在电化学脱嵌钠过程中发生的反应:

放电时:



充电时:



然而, FeSe_2 在钠离子电池中的实际应用仍旧受限于低电导率以及充放电过程中较大的体积膨胀, 其转换反应机制也导致其容量及倍率性能降低. 针对这一问题, Xin等^[48]通过溶剂热法合成了纳米/微米棒组装的分级 FeSe_2 微球, 该独特的结构可以防止电极在与钠

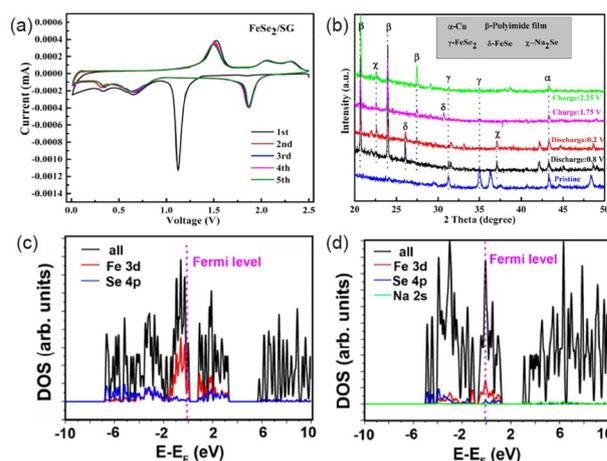


图5 FeSe_2/SG 电极的CV (a)和非原位XRD测试(b)^[47]; (c, d) FeSe_2 以及 Na_3FeSe_3 的总态密度和部分态密度^[51](网络版彩图)

Figure 5 (a) CV curve of FeSe_2/SG electrode, (b) *ex-situ* XRD test [47]; (c, d) total density of states and partial density of states of FeSe_2 and Na_3FeSe_3 [51] (color online).

离子发生反应时产生的团聚和结构坍塌, 直接作为钠离子电池负极时, 在 0.1 A g^{-1} 下可以提供 559 mAh g^{-1} 的可逆容量, 在 20 A g^{-1} 下仍旧可以表现出 525 mAh g^{-1} 的高倍率容量.

除了结构上的构造, 将 FeSe_2 与纳米碳框架复合对于开发性能先进的可充电电池电极材料具有非常广阔的前景. Zhang等^[49]合成了由金属有机骨架(MOF)衍生的包裹有还原氧化石墨烯(rGO)的 FeSe_2 复合材料, rGO构建的三维导电网络可以提升材料的导电性, 同时加快钠离子传输动力学过程, 并为内部的 FeSe_2 提供保护作用. MOF材料所具有的较大比表面积和孔体积又能够增加电极与电解液的接触面积, 加速电化学反应进程. Yousaf等^[50]将纳米核壳结构的 FeSe_2 /无定形碳复合材料嵌入到碳纳米管框架中, 碳纳米管为离子/电子的转移提供了三维的连续路线, 而其具有的大孔结构则为复合材料的负载提供了足够的空间, 中间的无定形碳层不仅在碳纳米管与 FeSe_2 之间建立了牢固的连接, 还能够提升钠离子进入 FeSe_2 的扩散速率, 因此CNT/ FeSe_2 /C复合材料具有极佳的储钠性能, 在 100 mA g^{-1} 的电流密度下循环100次后, 其容量仍保持 546 mAh g^{-1} . Dong等^[51]基于 FeSe_2 以及 Na_3FeSe_3 的结构进行了DFT计算, 结果表明, 由于钠离子的半径大于Se离子, 因此随着更多的钠离子嵌入到 FeSe_2 中, 会导

致FeSe₂的层间距增加,从而在一定程度上促进放电过程中的电荷转移,图5c, d显示了FeSe₂和Na₃FeSe₃的总态密度(TDOS), FeSe₂的TDOS主要存在于费米能级附近,由Fe 3d组成.与之相反, Na₃FeSe₃则是在费米能级中明显存在,证明Na₃FeSe₃的电导率增强,这表明FeSe₂在嵌钠后可以具有优越的倍率性能,电化学测试证明,其在1000 mA g⁻¹的电流密度下循环1000次后仍能保持428 mAh g⁻¹.

对碳材料掺杂后再进行包覆也是近年来常用的方法, Pan等^[52]设计了包覆有氮掺杂碳层的FeSe₂空心纳米微棒(FeSe₂@NC),氮掺杂碳壳可以促进电子转移,保护FeSe₂免受电解液的影响,内部的空心结构还能够缓解FeSe₂的体积变化,因此, FeSe₂@NC的结构可以在长时间的循环中稳定保持,确保FeSe₂在充放电过程中转化反应的可逆,从而具有优异的倍率性能(10.0 A g⁻¹下为411 mAh g⁻¹)和长循环寿命(5.0 A g⁻¹下2000次循环后为401.3 mAh g⁻¹). Men等^[53]通过简便的喷雾干燥工艺设计了氮掺杂多孔碳骨架包覆的FeSe₂复合材料(FeSe₂/NCF),具有均匀的孔结构以及导电通道,作为钠离子电池的负极材料具有非常出色的大电流长循环寿命,在10.0 A g⁻¹下经过500次循环后仍旧能够保持386.7 mAh g⁻¹的容量.

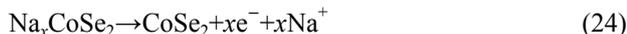
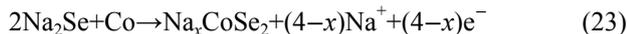
2.2.2 CoSe₂

CoSe₂作为斜方镁钙石相,拥有494 mAh g⁻¹的理论容量,反应机理与FeSe₂相似.在放电过程中,可以检测到Na_xCoSe₂以及CoSe的中间体,在完全放电的情况下,产物为Co和Na₂Se,充电过程中,反应可逆^[54]:

放电时:



充电时:



因此, CoSe₂应具有较高的储钠能力,同时其大的层间距和窄的带隙可以加快电极在氧化还原反应中的离子/电子扩散速率,降低能量势垒.然而,在循环的充放电过程中由钠离子脱嵌引起的体积膨胀仍旧无法避免,同时实现高可逆容量和长循环寿命仍旧是一项艰巨的挑战.在结构设计方面, Zhang等^[55]通过简单的溶

剂热法合成了由纳米棒组装成的海胆状CoSe₂(图6a, b),并将其用于醚基电解质的钠离子电池负极材料,在1 M NaCF₃SO₃的二乙醇二甲醚溶液中, CoSe₂可以获得出色的储钠性能,在1 A g⁻¹的电流密度下循环1800次仍能保持410 mAh g⁻¹的容量,即使在50 A g⁻¹下仍旧具有97 mAh g⁻¹的超高倍率容量. Ma等^[56]利用溶剂热法制备了中空结构的纳米花状CoSe₂,在钠离子电池中展现出超长的循环寿命(1 A g⁻¹下循环1690次后保持220 mAh g⁻¹),这可以归因于表面控制的赝电容特性导致的快速离子/电子传输. Liu等^[57]制备了鹅卵石状CoSe₂负极材料,无需碳材料、纳米/中空结构的引入,从而提升了振实密度,因此该材料具有出色的电化学性能.同时,作者利用非原位XRD和拉曼光谱进一步研究了CoSe₂的储钠机理,证明CoSe₂发生的转化反应可逆,原理如图6c所示.

碳的引入往往可以使CoSe₂获得更加稳定的性能. Wang等^[58]报道了在超薄碳片上生长的CoSe₂纳米片, CoSe₂与碳片之间的强界面相互作用赋予了复合材料快速的电子/离子传输动力学以及良好的结构稳定性,从而使复合材料具有优异的倍率性能以及良好的循环稳定性,并且在钠离子全电池中也显示出了高容量. Li

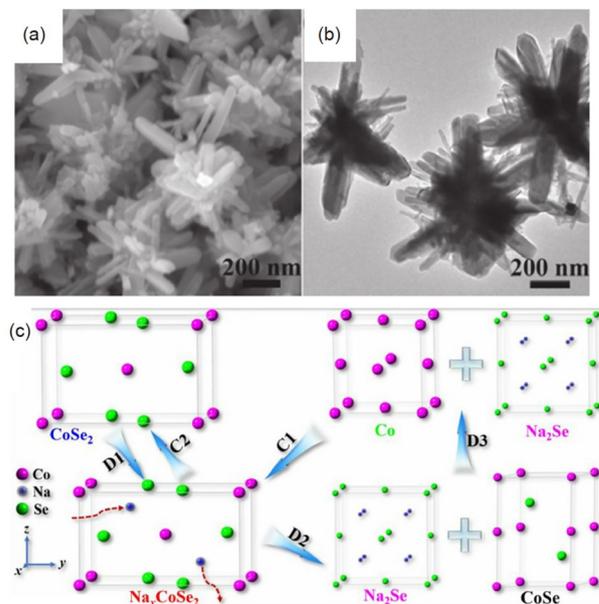


图6 海胆状CoSe₂的SEM图(a), TEM图(b)^[55]; (c) 鹅卵石状CoSe₂的储钠机理示意图^[57](网络版彩图)

Figure 6 (a) SEM and (b) TEM images of urchin-like CoSe₂ [55]; (c) schematic diagram of sodium storage mechanism of cobblestone-like CoSe₂ [57] (color online).

等^[59]通过静电纺丝及后续的热处理过程, 设计并制备了负载有 CoSe_2 纳米颗粒的聚丙烯腈衍生多孔碳纳米纤维, 该复合材料比表面积大、孔体积合适、结构稳定, 因此作为钠离子电池的负极材料表现出优异的性能, 在 0.2 A g^{-1} 的电流密度下循环150次后仍旧保持 413.6 mAh g^{-1} , 在 2 A g^{-1} 的大电流密度下仍可以获得 401.5 mAh g^{-1} 的良好倍率容量。

掺杂则可以进一步提升钠离子传输动力学, 如图7a所示, Jo等^[60]制备了一种独特的金狗尾草形貌的 CoSe_2 复合材料, 由还原氧化石墨烯纳米纤维、节点含有 CoSe_2 纳米晶体的竹节状氮掺杂碳纳米管相互缠绕形成(N-CNT/rGO/ CoSe_2 NF), 独特的多孔纳米结构缓解了循环过程中的体积膨胀, 它们之间的协同效应也使得复合材料获得了出色的电化学性能(10 A g^{-1} 下循环10000次后仍具有 264 mAh g^{-1} 的容量)。Cheng等^[61]研究了镶嵌在硼、氮共掺杂石墨烯中的纳米 CoSe_2 复合材料(CoSe_2/BNG , 图7b), 硼、氮的掺杂可以增强石墨烯的储钠能力, 同时缩短离子/电子的传输路径, 该复合材料在 1 A g^{-1} 的电流密度下进行2000次循环后的可逆容量为 270 mAh g^{-1} 。即使在 20 A g^{-1} 下, 其容量仍为 187 mAh g^{-1} 。近年来, 金属有机骨架材料因具有大比表面积、合适的孔结构等优势而被逐渐应

用于钠离子电池中。其中ZIF-67是一种由钴离子与有机物连接共轭而成的均匀多孔材料, 且含有合适的氮掺杂, 因此常被用作 CoSe_2 的改性方案。Yang等^[62]以ZIF-67为基体, 成功制备了碳纳米管缠绕的含有 CoSe_2 纳米颗粒的氮掺杂碳复合材料(图7c), 其作为碳酸盐基电解液的钠离子电池负极表现出优异的性能, 在 0.1 及 1 A g^{-1} 的条件下循环100次, 可以分别保持 606 和 501 mAh g^{-1} 的容量。Kong等^[63]将ZIF-67前驱体硒化, 制备了氮掺杂碳包覆的 CoSe_2 纳米颗粒, 氮掺杂碳可以有效地改善 CoSe_2 的固有缺点, 二者之间的协同效应使得复合材料在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下循环100次可以保持 438.3 mAh g^{-1} 的放电容量, 在 1.0 A g^{-1} 的大电流下同样具有较为出色的性能。Tabassum等^[64]以ZIF-67为基础, 在碳化的同时硒化, 合成了纳米树芽状的由硼氮共掺杂石墨烯纳米管(BCN)包覆的 CoSe_2 (CoSe_2/BCN -750, 图7d)。第一性原理计算显示, 复合材料具有的大量活性中心(N-C、B-C以及 CoSe_2)可以在充放电过程中对钠离子产生吸附作用, 因此作为钠离子电池的负极, 在 100 mA g^{-1} 的电流密度下具有 580 mAh g^{-1} 的优异容量, 同时具有出色的倍率性能和高长循环稳定性, 在 8 A g^{-1} 的大电流密度下循环4000次后的容量保持率接近98%。

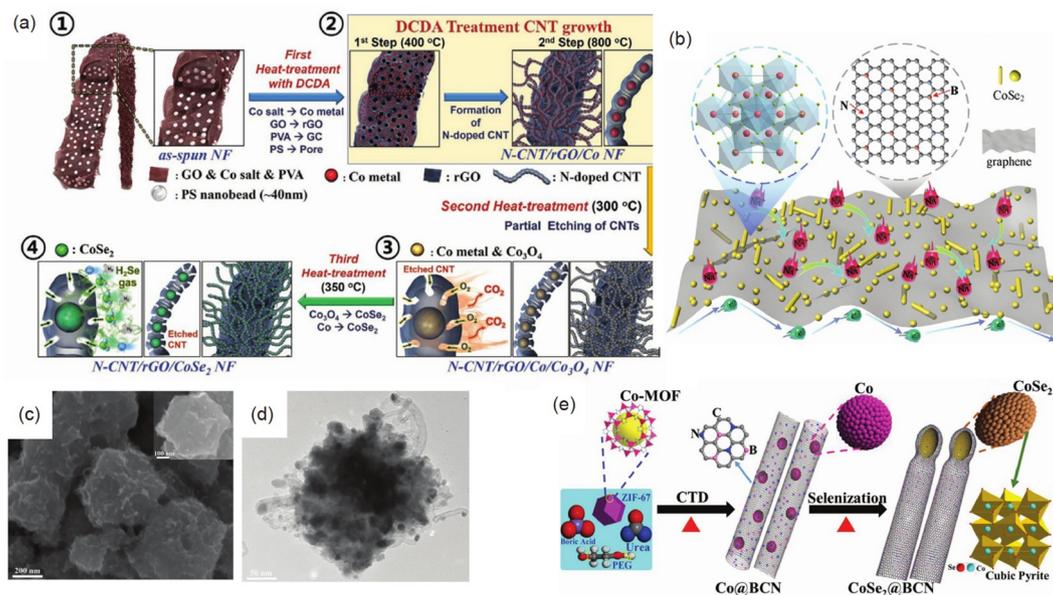
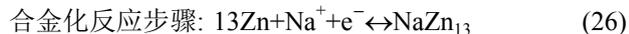
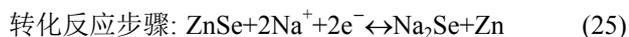


图7 (a) N-CNT/rGO/ CoSe_2 NF制备流程图^[60]; (b) CoSe_2/BNG 负极的设计方案^[61]; $\text{CoSe}_2/\text{N-CF/CNTs}$ 的SEM (c)和TEM (d)^[62]; (e) CoSe_2/BCN -750纳米管的制备流程^[64](网络版彩图)

Figure 7 (a) Preparation flow chart of N-CNT/rGO/ CoSe_2 NF [60]; (b) Design scheme of CoSe_2/BNG anode [61]; SEM (c) and TEM (d) image of $\text{CoSe}_2/\text{N-CF/CNTs}$ [62]; (e) preparation process of CoSe_2/BCN -750 nanotubes [64] (color online).

2.2.3 ZnSe

ZnSe的储钠反应结合了转化反应以及合金化反应机制, 具有高理论容量、合适的充/放电平台, 同时具有低毒性的特点, 因此被认为是一种很有前景的负极材料. 然而, 低本征电导率及大的体积变化仍旧是制约其循环稳定性及倍率性能的关键. Zhou等^[65]通过一步水热法合成了ZnSe/多壁碳纳米管复合材料(MWCNTs), 其均匀互连的三维MWCNTs网络可以有效提升材料电导率、离子扩散速率以及结构稳定性, 同时ZnSe纳米颗粒与MWCNTs之间的协同效应可以进一步促进钠离子的存储过程, 因此复合材料可以实现优异的电化学性能. 在室温下, ZnSe/MWCNTs可以表现出优异的比容量和倍率性能, 且在4 A g⁻¹下进行300次循环后, 其容量保持率仍为93%. 即使在低温(-10°C)下也可以表现出良好的长期循环稳定性, 在1 A g⁻¹下循环600次后为246.7 mAh g⁻¹. Dong等^[66]制备了氮掺杂碳包覆的柳叶状ZnSe复合材料(ZnSe@NC), 独特的结构增加了储钠活性位点并促进电子/离子的快速传输, 因此, ZnSe@NC具有出色的电化学性能(0.1 A g⁻¹下440.3 mAh g⁻¹以及10 A g⁻¹下144.4 mAh g⁻¹的高倍率性能). Lu等^[67]详细探究了ZnSe的储钠反应动力学过程, 非原位XRD结果显示, 随着放电电压从1.5 V降低到0.1 V, ZnSe的衍射峰逐渐减小直至完全消失, 当放电电压进一步降低至1.0和0.4 V时, 可以检测到Zn和Na₂Se的弱衍射峰. 完全放电至0.1 V后, 在32.4°、35.6°和69.6°处出现了新特征峰, 分别代表NaZn₁₃的(420)、(422)和(753)晶面, 而随着充电过程的进行, ZnSe的特征衍射峰又逐渐恢复, Zn、Na₂Se和NaZn₁₃的衍射峰完全消失, 证明ZnSe的充放电反应可逆, 推断反应方程式如下:



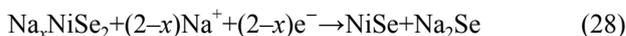
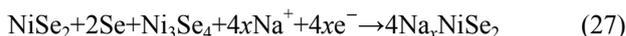
与CoSe₂类似, MOF材料同样被用于改善ZnSe的性能. ZIF-8是由金属锌作为节点与有机物形成的骨架结构. Liu等^[68]制备了由ZIF-8原位碳化/硒化的氮掺杂ZnSe十二面体, 并进一步通过还原氧化石墨烯进行包覆, 其独特的氮掺杂多面体极大地增加了储钠活性位点, 包覆的石墨烯网络又进一步提升了导电性, 防止ZnSe在脱嵌钠过程中出现结构坍塌, 优化后的复合材料(N-ZnSe@rGO)具有出色的储钠性能, 在300 mA g⁻¹

下循环500次后仍拥有285 mAh g⁻¹的可逆容量.

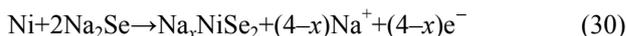
2.2.4 NiSe₂

NiSe₂拥有窄的带隙(~1.47 eV)及良好的导电性(电阻率低于10⁻³ Ω cm)^[69,70], 具有稳定的面心立方晶体结构, 因此NiSe₂可以提供较高的理论容量(495 mAh g⁻¹). Zhu等^[71]合成了NiSe₂八面体并将其作为钠离子电池的负极材料, 具有优异的长循环稳定性及高倍率性能. 此外, 作者利用原位/非原位XRD测试探究了NiSe₂的储钠机制, 在放电过程中可以首先观察到Na_xNiSe₂、NiSe和Na₂Se的形成, 第二个放电平台则对应Ni和Na₂Se的形成. 充电过程的两个平台则分别对应Na_xNiSe₂以及最终产物NiSe₂、Se和Ni₃Se₄的形成, 反应方程式如下.

放电过程:

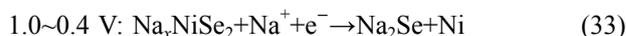


充电过程:



得出的结论是, 在前50次充电至2.9 V时, 部分Na₂Se会不可逆地转变为Se和Ni₃Se₄, 因此其放电容量会逐渐降低, 而经过50次循环后, NiSe、Se以及Ni₃Se₄的比例达到平衡, 因此容量会趋于稳定. 在此基础上, Ou等^[72]进一步利用原位XRD结合非原位SEM/TEM测试(图8), 证明NiSe₂的储钠反应是由钠离子的嵌入及转化反应共同作用的结果, 验证了电压范围对电化学性能的影响, 相比在0.4~3.0 V电压范围内循环的NiSe₂电极, 在0.1~3.0 V范围内充放电时, NiSe₂更容易发生不可逆的相变反应, 从而导致电极循环过程中的变形以及性能下降, 最终总结得到在0.4~3.0 V电压范围内, NiSe₂的储钠反应方程式如下.

放电过程:



充电过程:



因此, 在这种情况下, NiSe₂及其复合材料的性能得到显著提升, 在100 mA g⁻¹下具有433 mAh g⁻¹的可

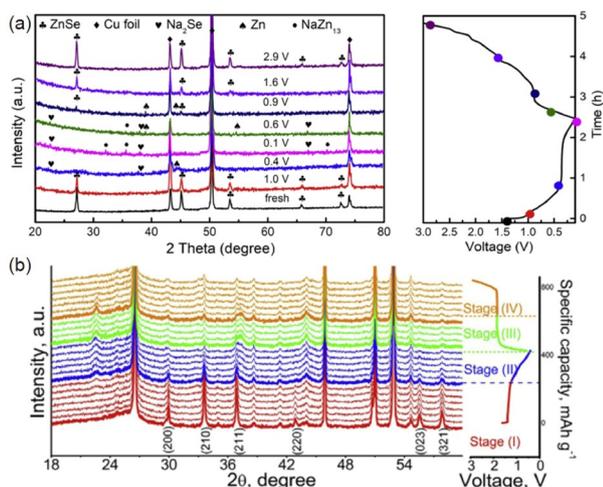


图 8 (a) ZnSe复合材料的非原位XRD图^[67]; (b) NiSe₂/rGO的原位XRD测试^[72](网络版彩图)

Figure 8 (a) *Ex-situ* XRD of ZnSe composite material [67]; (b) *in-situ* XRD test of NiSe₂/rGO [72] (color online).

逆容量, 在5 A g⁻¹下仍旧保持318 mAh g⁻¹的倍率容量, 并表现出优异的长循环性能(1 A g⁻¹下循环1000次后保持346 mAh g⁻¹).

3 总结与展望

本文综述了多种金属硒化物(包括层状结构及非层状结构)及其复合材料在钠离子电池负极中的性能. 金属硒化物层间距大, 且可以发生转化/合金型储钠反应, 因此具有较高的理论容量. 但是, 较低的本征电导率以及循环过程中产生的较大体积膨胀会导致循环性能下降, 产生严重的动力学问题. 为此, 研究者们采用

设计结构、纳米化、包覆碳材料或优化电解液等方式进行改善. 金属硒化物的特性决定了其结构非常容易设计, 常见的包括一维(纳米线)、二维(纳米片)以及三维(纳米球)等, 如最常见的三维空心球结构, 可以为负极材料的体积膨胀留有余地, 从而防止在循环过程中电极的粉碎. 纳米材料可以增加材料的比表面积, 增加储钠活性位点, 加快离子/电子的传输. 与碳材料复合则是最传统且常见的方法, 如石墨烯、碳纤维、碳纳米管、碳球等均可以作为导电复合基体. 此外, 优化电解液, 如选用醚基电解液可以极大地减少电极副反应, 提升电极库仑效率.

近年来, 虽然在合成高性能金属硒化物负极方面取得了众多进展, 然而, 金属硒化物在钠离子电池中的应用仍旧受到许多阻碍. 如设计纳米结构虽然可以有效增加材料的比表面积及储钠活性位点, 但过多的活性位点又极易导致材料首次库仑效率降低, 影响储钠容量的提升, 因此还需要研究人员加以考虑. 碳基材料复合可以有效缓解金属硒化物的体积膨胀, 但是容易造成负极材料体积能量密度的降低. 因此在今后的工作中, 寻求新型的高容量导电材料将是研究的重点所在. 此外, 相对于研究最广泛的MoSe₂来说, 其他硒化物在钠离子电池负极中的应用研究还相对有限, 对于金属硒化物的部分反应机理仍旧存在争议, 如在脱嵌钠过程中产生的一系列相变过程仍需探明, 针对金属硒化物在钠离子全电池中的应用探究仍旧欠缺.

金属硒化物在钠离子电池中商业化应用的实现还需要克服许多困难, 然而不可忽视的是, 金属硒化物具有良好的物理化学性质, 因此在新一代储能体系中将拥有广阔的发展前景.

参考文献

- 1 Lu W, Zhu J, He SA, Cui Z, Wang H, Xu C, Liu Q, Zou R. *Solid State Ion*, 2021, 359: 115522
- 2 Zhao Y, Li X, Yan B, Xiong D, Li D, Lawes S, Sun X. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502175
- 3 Wu Y, Wang Y, Shao S, Ma Y, Zhang J, Kang W, Xu J. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 12672–12681
- 4 Zhao W, Ma X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 19040–19050
- 5 Cheng L, Zhang Y, Chu P, Wang S, Li Y, Ren X, Zhang P, Sun L. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 1630–1642
- 6 Thakur AK, Ahmed MS, Oh G, Kang H, Jeong Y, Prabakaran R, Vikram MP, Sharshir SW, Kim J, Hwang JY. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 2628–2661
- 7 Li Y, Han M, Zhou Z, Xia X, Chen Q, Chen M. *ChemElectroChem*, 2021, 8: 697–704
- 8 Zhan W, Zhu M, Lan J, Wang H, Yuan H, Yang X, Sui G. *Chem Eng J*, 2021, 408: 128007
- 9 Li Q, Jiao Q, Li H, Zhou W, Feng X, Qiu B, Shi Q, Zheng Y, Zhao Y, Feng C. *J Alloys Compd*, 2020, 845: 156183

- 10 Hou H, Qiu X, Wei W, Zhang Y, Ji X. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602898
- 11 Lao M, Zhang Y, Luo W, Yan Q, Sun W, Dou SX. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700622
- 12 Fang S, Bresser D, Passerini S. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1902485
- 13 Zhou J, Jiang Z, Niu S, Zhu S, Zhou J, Zhu Y, Liang J, Han D, Xu K, Zhu L, Liu X, Wang G, Qian Y. *Chem*, 2018, 4: 372–385
- 14 Wu Y, Huang L, Huang X, Guo X, Liu D, Zheng D, Zhang X, Ren R, Qu D, Chen J. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1854–1861
- 15 Liu B, Zhang Q, Jin Z, Zhang L, Li L, Gao Z, Wang C, Xie H, Su Z. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702347
- 16 Wang Q, Zhang W, Guo C, Liu Y, Wang C, Guo Z. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1703390
- 17 Kong D, Wang H, Lu Z, Cui Y. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4897–4900
- 18 Ye Z, Jiang Y, Li L, Wu F, Chen R. *Adv Mater*, 2021, 33: 2101204
- 19 Hao X, Jiang Z, Shang X, Tian X, Chen X, Hao X, Jiang ZJ. *J Alloys Compd*, 2020, 845: 155336
- 20 Zhou C, Zhang P, Liu J, Zhou J, Wang W, Li K, Wu J, Lei Y, Chen L. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 587: 260–270
- 21 Hu Z, Liu Q, Chou SL, Dou SX. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700606
- 22 Luo M, Yu H, Hu F, Liu T, Cheng X, Zheng R, Bai Y, Shui M, Shu J. *Chem Eng J*, 2020, 380: 122557
- 23 Kang J, Su Q, Feng H, Huang P, Du G, Xu B. *Electrochim Acta*, 2019, 301: 29–38
- 24 Jia G, Wang H, Chao D, He H, Tjep NH, Zhang Y, Zhang Z, Fan HJ. *Nanotechnology*, 2017, 28: 42LT01
- 25 Liu H, Guo H, Liu B, Liang M, Lv Z, Adair KR, Sun X. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707480
- 26 Wang H, Lan X, Jiang D, Zhang Y, Zhong H, Zhang Z, Jiang Y. *J Power Sources*, 2015, 283: 187–194
- 27 Zhao X, Zhao Y, Huang B, Cai W, Sui J, Yang Z, Wang HE. *Chem Eng J*, 2020, 382: 123047
- 28 Liu W, Yuan J, Hao Y, Maleki Kheimeh Sari H, Wang J, Kakimov A, Xiao W, Qin J, Li W, Xie C, Hu J, Peng J, Li X. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 23395–23403
- 29 Chong S, Wei X, Wu Y, Sun L, Shu C, Lu Q, Hu Y, Cao G, Huang W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 13158–13169
- 30 Zhang BM, Zhang CB, Zhang H, Hu YX, Zhang YS, Lu C, Li J, Kong LB, Liu MC. *Appl Surf Sci*, 2020, 513: 145826
- 31 Su C, Ru Q, Gao Y, Shi Z, Zheng M, Chen F, Chi-Chung Ling F, Wei L. *J Alloys Compd*, 2021, 850: 156770
- 32 Xie X, Huang K, Wu X, Wu N, Xu Y, Zhang S, Zhang C. *Carbon*, 2020, 169: 1–8
- 33 Zhang F, Xia C, Zhu J, Ahmed B, Liang H, Velusamy DB, Schwingenschlögl U, Alshareef HN. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1601188
- 34 Liu Y, Xu Y, Han Y, Zhang Z, Xu J, Du Y, Bao J, Zhou X. *J Power Sources*, 2019, 436: 226860
- 35 Kim Y, Kim Y, Park Y, Jo YN, Kim YJ, Choi NS, Lee KT. *Chem Commun*, 2015, 51: 50–53
- 36 Wang W, Li P, Zheng H, Liu Q, Lv F, Wu J, Wang H, Guo S. *Small*, 2017, 13: 1702228
- 37 Yuan S, Zhu YH, Li W, Wang S, Xu D, Li L, Zhang Y, Zhang XB. *Adv Mater*, 2017, 29: 1602469
- 38 Wang M, Peng A, Xu H, Yang Z, Zhang L, Zhang J, Yang H, Chen J, Huang Y, Li X. *J Power Sources*, 2020, 469: 228414
- 39 Kong F, Han Z, Tao S, Qian B. *J Energy Chem*, 2021, 55: 256–264
- 40 Share K, Lewis J, Oakes L, Carter RE, Cohn AP, Pint CL. *RSC Adv*, 2015, 5: 101262–101267
- 41 Yang W, Wang J, Si C, Peng Z, Zhang Z. *Nano Res*, 2017, 10: 2584–2598
- 42 Kim I, Park SW, Kim DW. *J Alloys Compd*, 2020, 827: 154348
- 43 Kang B, Chen X, Zeng L, Luo F, Li X, Xu L, Yang MQ, Chen Q, Wei M, Qian Q. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 574: 217–228
- 44 Zhang D, Zhao G, Li P, Zhang Y, Qiu W, Shu J, Jiang Y, Dou SX, Sun W. *Chem Eur J*, 2018, 24: 1193–1197
- 45 Li P, Chen C, Huang Z, Cai Y, Zhang M. *CrystEngComm*, 2019, 21: 2517–2523
- 46 Yang J, Zhang Y, Zhang Y, Shao J, Geng H, Zhang Y, Zheng Y, Ulaganathan M, Dai Z, Li B, Zong Y, Dong X, Yan Q, Huang W. *Small*, 2017, 13: 1702181
- 47 Zhang Z, Shi X, Yang X, Fu Y, Zhang K, Lai Y, Li J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 13849–13856
- 48 Xin W, Chen N, Wei Z, Wang C, Chen G, Du F. *Chem Eur J*, 2021, 27: 3745–3752
- 49 Zhang Y, Wu Y, Zhong W, Xiao F, Kashif Aslam M, Zhang X, Xu M. *ChemSusChem*, 2021, 14: 1336–1343
- 50 Yousaf M, Wang Z, Wang Y, Chen Y, Ali U, Maqbool M, Imran A, Mahmood N, Gao P, Han RPS. *Small*, 2020, 16: 2002200
- 51 Dong S, Su Q, Jiao W, Ding S, Zhang M, Du G, Xu B. *J Alloys Compd*, 2020, 842: 155888
- 52 Pan Q, Zhang M, Zhang L, Li Y, Li Y, Tan C, Zheng F, Huang Y, Wang H, Li Q. *ACS Nano*, 2020, 14: 17683–17692
- 53 Men S, Lin J, Zhou Y, Kang X. *J Power Sources*, 2021, 485: 229310

- 54 Zhang Z, Lin J, Hao J, Xue F, Gu Y, Zhu Z, Li Q. *Carbon*, 2021, 181: 69–78
- 55 Zhang K, Park M, Zhou L, Lee GH, Li W, Kang YM, Chen J. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 6728–6735
- 56 Ma X, Zou L, Zhao W. *Chem Commun*, 2018, 54: 10507–10510
- 57 Liu T, Hou S, Li Y, Guo Y, Yang C, Zhao L. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 9558–9567
- 58 Wang B, Miao X, Dong H, Ma X, Wu J, Cheng Y, Geng H, Li CC. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 14582–14592
- 59 Li F, Li L, Yao T, Liu T, Zhu L, Li Y, Lu H, Qian R, Liu Y, Wang H. *Mater Chem Phys*, 2021, 262: 124314
- 60 Jo MS, Lee JS, Jeong SY, Kim JK, Kang YC, Kang DW, Jeong SM, Cho JS. *Small*, 2020, 16: 2003391
- 61 Cheng X, Li D, Liu F, Xu R, Yu Y. *Small Methods*, 2019, 3: 1800170
- 62 Yang J, Gao H, Men S, Shi Z, Lin Z, Kang X, Chen S. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800763
- 63 Kong F, Wang J, Chen J, Tao S, Qian B, Luo H. *Chem Commun*, 2020, 56: 9218–9221
- 64 Tabassum H, Zhi C, Hussain T, Qiu T, Aftab W, Zou R. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901778
- 65 Zhou Y, Sun X, Fan A, Shang Y, Xiong K, Guo J, Jin S, Cai S, Zheng C. *Appl Surf Sci*, 2021, 538: 148194
- 66 Dong C, Wu L, He Y, Zhou Y, Sun X, Du W, Sun X, Xu L, Jiang F. *Small*, 2020, 16: 2004580
- 67 Lu S, Zhu T, Wu H, Wang Y, Li J, Abdelkader A, Xi K, Wang W, Li Y, Ding S, Gao G, Kumar RV. *Nano Energy*, 2019, 59: 762–772
- 68 Liu X, Liu Y, Feng M, Fan LZ. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 23621–23627
- 69 Guan JX, Lei J, Shi T, Wang Z, Liu W, Kong C. *J Nanjing Univ Sci Technol*, 2018, 42: 732–738 (in Chinese) [管建祥, 雷佳, 史泰龙, 汪正园, 刘万英, 孔春阳. 南京理工大学学报, 2018, 42: 732–738]
- 70 Wei P, Hao Z, Yang Y, Liu M, Zhang H, Gao MR, Yu SH. *Nano Res*, 2020, 13: 3292–3298
- 71 Zhu S, Li Q, Wei Q, Sun R, Liu X, An Q, Mai L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 311–316
- 72 Ou X, Li J, Zheng F, Wu P, Pan Q, Xiong X, Yang C, Liu M. *J Power Sources*, 2017, 343: 483–491

Research progress of metal selenides anode materials for sodium-ion batteries

Miao Jia^{1*}, Tong Qi², Mengqiu Jia²

¹ College of Chemistry and Materials Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

² Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: jiamiao@btbu.edu.cn)

Abstract: Sodium-ion battery has become the most likely new generation energy storage system to replace lithium-ion batteries because of their rich resources and environmental friendliness. However, the lack of anode materials with high capacity and long cycle stability has become the key to hindering the development of sodium-ion batteries. Metal selenides have the advantages of high theoretical capacity, high security and easy morphology design, and have gradually become potential alternative materials for the anode electrode of a new generation of sodium-ion batteries. However, the intrinsic conductivity of metal selenides is relatively low, resulting in poor cycle stability, which generally needs to be improved by morphology design, doping, or compounding. This article introduces the research progress of various metal selenides for sodium-ion batteries in recent years, focuses on the current problems and corresponding solutions, and brings forward the development prospects of metal selenides in sodium-ion batteries.

Keywords: sodium-ion batteries, metal selenides, anode materials, electrochemical properties

doi: [10.1360/SSC-2021-0173](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0173)