

二维层状金属硒化物在电化学能源领域中的应用

肖元化^{1,2}, 苏当成², 王雪兆², 王振兴¹, 方少明², 吴诗德², 周立明², 李峰^{1*}

1. 中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016;

2. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南省表界面科学重点实验室, 郑州 450001

* 联系人, E-mail: fli@imr.ac.cn

2017-02-04 收稿, 2017-03-13 修回, 2017-03-16 接受, 2017-05-11 网络版发表

国家自然科学基金(21501152, 21571159, 51521091, 51525206, 51372253, U1401243)、国家重大科技研究计划(2014C32402, 2016YFA0200100, 2016YFB0100100)和中国科学院战略性先导科技专项(XDA09010104)资助

摘要 近年来, 类石墨烯二维层状化合物以其独特的物理化学性质, 成为国内外研究的热点. 二维金属硒化物在很多应用领域, 具有超越金属硫化物与石墨烯的独特性质, 特别是在电化学方面. 本文简要介绍了二维层状金属硒化物的物理结构与制备方法, 特别关注了其在电化学储能, 包括锂离子电池、钠离子电池、超级电容器和电催化中的应用, 并展望了二维层状金属硒化物的研究前景.

关键词 层状硫属化合物, 二维层状硒化物, 电化学储能, 电催化

石墨烯的研究推动了类石墨烯二维层状材料的研究热潮^[1~3]. 尽管石墨烯具有诸多优异性质, 但由于石墨烯缺乏带隙, 限制了其在晶体管等电子器件中的应用^[4,5]. 而类石墨烯结构材料却具有多种带隙, 并可实现带隙的调控, 表现出丰富的电学行为^[6~9]. 特别是类石墨烯二维层状结构材料由于其组成元素的多样性, 在光、电、润滑、催化、电化学储能等领域也表现出广泛应用前景.

类石墨烯二维层状材料是指具有与石墨类似层状晶体结构的无机化合物, 主要包括金属硫族化物(metal dichalcogenides, MDCs)、硅烯(silicene)、锗烯(germanene)、氮化硼(BN)和III-V族二元化合物等^[7,10~13]. 其中, 金属硫族化物是由金属元素(M)和硫族元素(S, Se, Te, VI主族)结合而形成的化合物, 如图1所示^[14]. 金属硫族化物也被称为“无机石墨烯”, 其晶体结构与石墨极为类似, 即原子层内的M-S-M单元以较强的共价键结合, 层与层之间则是较弱的范德华力相互作用^[15].

类石墨烯结构赋予金属硫族化物类似石墨烯的物理化学性质^[16]. 在金属硫族化物中, 金属硫化物已经被大量研究报道, 特别是在电化学储能领域, 如MoS₂, VS₂, CoS₂, FeS₂和SnS₂等, 在锂离子电池、钠离子电池、超级电容器和电催化等领域都表现出优异的电化学性能^[17~20].

而金属硒化物(metal diseleniums, MDSs)相对于金属硫化物研究则较少. 但是由于硒和硫位于同一主族不同周期, 产生了差异, 如: 硒原子半径大于硫, 硒金属性强于硫, 硒电离能小于硫. 这些差异特性使金属硒化物具有与金属硫化物不同的层间距和带隙等, 并表现出有别于金属硫化物的性质. 最近一些研究发现, 二维层状金属硒化物在很多领域表现出优于二维层状金属硫化物的性质, 如更窄的带隙、线宽以及更好的电子空穴分离^[21,22]等. 因此, 金属硒化合物, 特别是二维层状金属硒化物也正在成为新的研究前沿之一, 吸引了广大研究者的关注. 鉴于此, 本文综述了最近金属硒化物的研究进展, 集中在

引用格式: 肖元化, 苏当成, 王雪兆, 等. 二维层状金属硒化物在电化学能源领域中的应用. 科学通报, 2017, 62: 3201~3216

Xiao Y H, Su D C, Wang X Z, et al. Two-dimensional layered metal diseleniums and its application in the electrochemical energy (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3201~3216, doi: 10.1360/N972017-00129

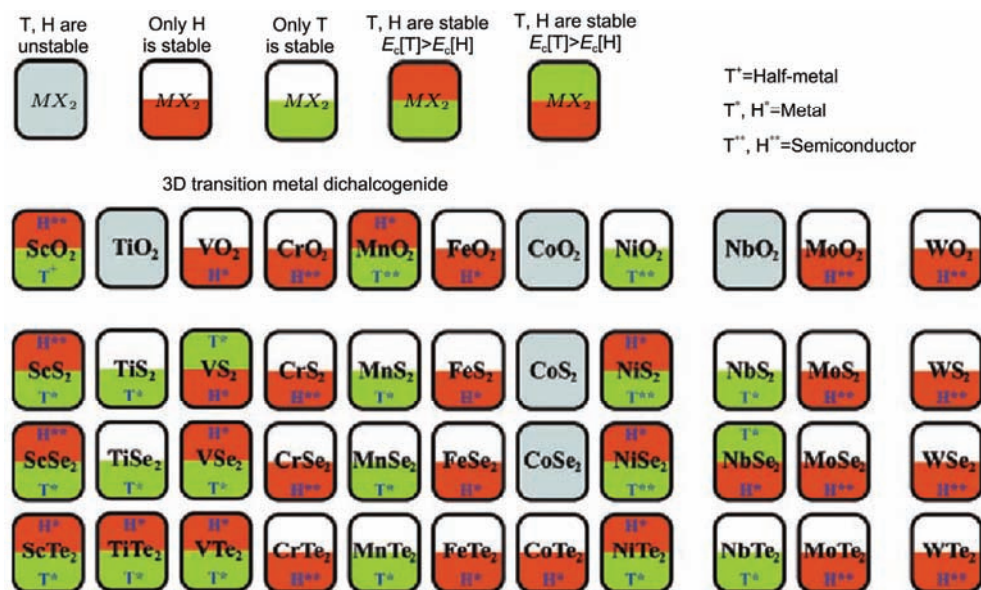


图1 部分金属硫族化物的1T, 2H型结构稳定性^[14]

Figure 1 Metallicity of MDCs compounds and the stability of 1T and 2H^[14]

二维层状金属硒化物的制备方法, 电化学储能与电催化领域的应用, 并展望了应用前景。

1 金属硒化物性质及制备

1.1 结构和特性

多数二维层状金属硒化物的晶体学结构与二维层状金属硫化物类似(图2), 即原子层内以共价键相互连接, 原子层间是范德华力相互作用, 晶体结构为六方结构, $P6_3/mmc$ 空间对称群, 可用 MSe_2 表示(其中 $M=W, Mo, Nb, Ti, Fe, Co$ 等)。因此, MSe_2 同样包括3种性质: 金属性、半金属性和半导体性^[14]。以二硒化钼为例, 与二硫化钼晶体结构类似, 包含3种晶体结构: 1T, 2H与3R型二硒化钼。其中, 1T型为金属性, 其构型中单分子层内中心金属原子与6个硒原子成八面体配位, 层间则是范德华力相互作用; 2H型是半导体性, 由单分子层内中心金属原子与6个硒原子的三棱柱配位, 层间是范德华作用; 3R型是钼原子为三棱柱六配位。三种构型中只有2H型是稳定态^[23,24]。

1.2 二维层状硒化物材料的制备

二维层状硒化物的制备方法类似于二维层状金属硫化物, 通常可以分为“自上而下”和“自下而上”两类。

(i) “自上而下”方法。对于类石墨烯材料, 可

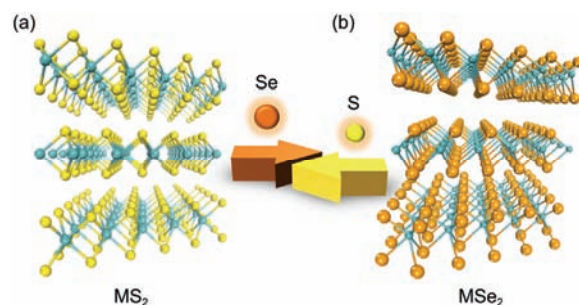


图2 二维层状金属硫化物与硒化物的晶体结构示意图($P6_3/mmc$ 空间对称群, 蓝色原子为金属原子)

Figure 2 Crystal structure of layered transition metal chalcogenides ($P6_3/mmc$ symmetry group, blue atoms: metal atoms)

通过“自上而下”的方法(包括机械剥离法、插层剥离和液相剥离法等), 获得一层或几层原子(分子)厚度的二维结构。

机械剥离法主要利用层状化合物的层与层间范德华作用力较弱, 通过对层状晶体施加机械力(摩擦力、拉力等), 使纳米片层从层状晶体中分离出来。通常将黏性胶带粘在层状金属硒化物块状材料上后撕开, 即获得少数层甚至单层过渡金属硒化物。自2004年用机械剥离发现石墨烯以来, 其一直是制备高质量二维层状材料的方法。Larentis等人^[25]在n型硅(100)面上生长二硒化钼, 再通过机械剥离法得到了二维层状二硒化钼。到目前为止, 尽管利用机械剥离

法获得的二维金属硒化物的质量最好,操作简单、成本低,但是无法实现材料的宏量制备且重复性较差,难以满足工业领域的需求。

插层剥离法是指将离子、小分子或有机物分子插入层状物的层间,并进行超声剥离,从而更易于获得单层二维材料。最典型的是利用正丁基锂试剂,将 Li^+ 插入到金属硒化物层间形成 Li_xMSe_2 化合物,与水发生反应,产生大量氢气以增大 MSe_2 层与层之间的间距,减小层间范德华作用力,从而获得少数层或大量单层的 MSe_2 ^[26]。通过锂插层剥离制备单层金属硒化物材料的产率非常高,但仍然存在挑战性。首先须在较高温度(如 100°C)条件下长时间处理;其次需要精确控制锂插层过程来防止片层剥离不完全,同时防止形成金属颗粒和 Li_2Se ,导致片层破坏。Zhang课题组^[27]通过电化学方法控制 Li^+ 在块体材料层间的插入量,发展了合成单层二维层状结构的方法(图3),其中块体金属硒化物材料作为阴极在电解池中进行电解,通过减小层与层之间的范德华作用力,得到层状材料。该方法可控性较好、耗时较少且在室温下就可进行。然而,此方法的缺点在于电化学过程金属硫族化物会发生分解,形成金属纳米颗粒和 Li_2Se ,从而使得到的产物纯度不高。

液相剥离法通过溶剂与块体材料间的相互作用,施加超声波,使溶剂分子进入层间而产生作用,从而克服层与层之间范德华作用力,实现层层剥离。该方法可获得二维层状金属硒化物,其中溶剂与二维层状材料之间的表面张力是实现液相剥离的决定因

素^[28]。当溶剂的表面与 MSe_2 相匹配,则溶剂与 MSe_2 之间的相互作用可以平衡和满足剥离 MSe_2 所需的能量。Mendoza-Sánchez等人^[29]用异丙醇作为溶剂,在超声频率 37 kHz ,超声功率 540 W 下,超声震荡 5 h ,可获得 0.14 mg/mL 的 MoSe_2 纳米片,厚度为 $65\sim 92\text{ nm}$ 。而Coleman课题组^[28]则用氮甲基吡咯烷酮作为溶剂,超声震荡,实现了对 MoSe_2 的高效剥离。另外,Coleman课题组^[30]还通过胆酸钠表面活性剂调节水的表面能使其与 MoSe_2 相匹配,在水溶剂中及超声辅助下,也实现了对 MoSe_2 的有效剥离,其表面活性剂还起到稳定所剥离的纳米片的作用。

(ii) “自下而上”方法。从分子、原子或离子直接制备二维层状金属硒化物,主要包括化学气相沉积法和胶体化学法等。

化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)是把含有构成二维层状材料元素的一种或几种化合物在气体环境中,热、等离子体、紫外光和激光等作用下,在基片表面发生化学反应(热分解或化学合成)而获得二维层状材料。Wang等人^[31]以 MoO_3 和 Se 粉体为原料, Ar 与 H_2 混合气体为载气,利用化学气相沉积过程, 750°C 在 SiO_2/Si 基底上生长了单层、多层的二硒化钼薄膜。利用原子力显微镜观察了厚度及表面形貌,表明CVD制备的薄膜能够形成大面积均匀的二维层状二硒化钼。化学气相沉积法可获得平整、均一的二维层状结构,且厚度可控,结晶性很高,缺陷较少,有利于高性能电子器件的构筑。但化学气相沉积法所需温度较高,产量小。

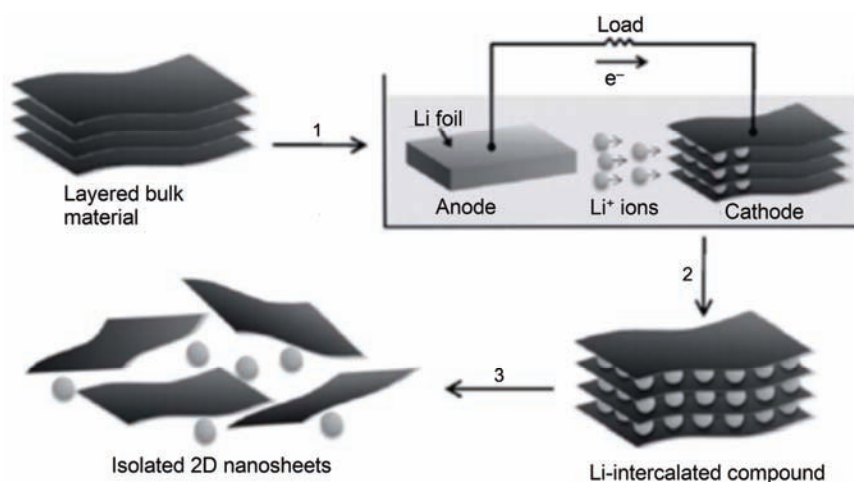


图3 电化学锂离子插层法制备二维层状材料示意图^[27]

Figure 3 Synthetic routes for exfoliation of single layer MDSs by intercalation of lithium^[27]

胶体化学法也是制备二维层状材料的有效方法^[32,33]. Cheon课题组^[34]以金属氯化物与单质硒粉为原料,十八烯胺既作溶剂也作为晶体生长的限制配体,制备了一系列二维层状金属硒化物,如TiSe₂, VSe₂和NbSe₂. 最近Cheon课题组^[35]又以油酸为配体,制备了二硒化钼和WSe₂单层二维结构. Raymond课题组^[32]将硒粉溶解于十八烯(ODE)中得到ODE-Se溶液,将其加热到240℃后,注入到含有Na₂MoO₄, 油酸和1-辛胺的混合溶液中,300℃反应30 min,最终得到形貌尺寸均匀、由二硒化钼纳米薄片组装的纳米花状结构. 通过液相方法合成的二硒化钼纳米薄片通常具有一定的缺陷,也会产生更多的活性位点,为电催化反应提供反应位点,提高其催化性能.

2 二维层状金属硒化物电化学储能领域应用

近年来,化石能源枯竭和其使用产生的环境问题,使人们对高效清洁能源的需求越来越迫切. 二次电池(包括锂离子电池、钠离子电池、锂硫电池等)和超级电容器等高效“绿色”电化学储能装置,越来越吸引人们的关注. 二维层状材料具有优异电子特性、高比表面积及良好的电子传导等特点,可作为理想电极材料在电化学储能器中得到应用,以期提高器件的能量密度、倍率性和循环稳定性等. 下面分别就二维层状硒化物在锂离子电池、钠离子电池、镁离子电池、超级电容器等领域的应用进行讨论.

2.1 锂离子电池

锂离子电池的能量密度由正负极材料确定,目前广泛使用的负极(石墨、中间相碳微球等)的比容量300 mAh/g左右,难以满足日益增长的应用需求. 为此,寻找比容量更高的新型负极材料成为研究热点. 二维层状金属硒化物的层间为较弱的范德华力,使得锂离子更容易插入,可缓冲电化学反应过程中的体积膨胀,且能容纳更多锂离子,有利于提高循环稳定性和倍率性,是非常有研究价值的新型锂离子电池高比容量负极材料^[36,37].

二硒化钼是典型的层状金属化合物,六配位的中心钼原子夹在上下两层硒原子之间,形成Se-Mo-Se三原子层,再通过弱范德华作用力相互堆叠形成层状晶体^[38~40]. 二硒化钼具有比二硫化钼更低的带隙宽度,约1.05 eV(块体MoS₂≈1.29 eV),同时二硒

化钼(0.646 nm)的层间距比二硫化钼(0.615 nm)和石墨(0.335 nm)更大^[41,42],表明二硒化钼在电化学储能中,将表现出比二硫化钼更高的电导率与更小的离子嵌入阻力^[43]. 按1 mol二硒化钼储4 mol Li计算,二硒化钼的理论可逆容量为422 mAh/g.

对锂离子嵌入二硒化钼的理论计算表明,当放电电位到0.9 V时,二硒化钼发生相变,即从2H-MoSe₂向八面体配位二硒化钼转变,当更多的锂原子插入二硒化钼晶格中,Mo原子簇与Li₂Se会同时生成,如图4所示. 二硒化钼晶格从八面体向四面体转变过程中,证实了锂离子空位跳跃扩散机制,计算得到锂离子扩散系数为 1.31×10^{-13} cm²/s,并证实了无定型的二硒化钼表现出同样的储锂机理,但由于低电导率与长程无序,其容量会低于晶态二硒化钼^[44].

1996年, Morales等人^[45]开始研究锂离子与钠离子在二硒化钼中的电化学嵌入过程. 当二硒化钼表面嵌入锂离子与钠离子后,二硒化钼的层间距会显著增加,同时也证明二硒化钼具有很好的电化学可逆行为,特别是对于锂离子的嵌入-脱出,还指出二硒化钼中的锂离子与钠离子嵌入自由能小于其他金属硒化物. 最近, Hu课题组^[46]报道了通过硬模板法制备的高度有序介孔二硒化钼纳米材料(图5(a)~(d)),该材料作为锂离子电池负极材料,表现出非常好的电化学性能,尽管首次库伦效率为79%,但第2个循环后,库伦效率已经增加到95.7%,在4次循环后一直保持在98.5%以上. 在0.05 C (21.1 mA/g)充放电电流密度下,循环35次后,容量依然保持630 mAh/g,几乎没有任何衰减(图5(e), (f)). 同时,二硒化钼倍率性能也显著优于相同方法制备的二硫化钼,其1 C二硒化钼(499 mAh/g) 2倍于二硫化钼(240 mAh/g)(图5(g), (h)). 二硒化钼颗粒在锂离子嵌入过程中,粒径增加缓慢. 高度有序多孔结构一定程度上缓冲了材料形变,确保了材料的优良循环稳定性. 同时,在充放电过程中所形成的中间产物Li₂Se,其电导率显著高于Li₂S,所以二硒化钼的倍率性能会好于二硫化钼材料. Kim课题组^[48]也用有序介孔硅作为硬模板,通过熔化渗透制备了具有与模板相三维孔道结构的二硫化钼与二硒化钼,将其用于锂离子电池负极材料,二硒化钼的比容量与倍率性能都优于二硫化钼,在2 C (MoS₂, 1 C=670 mAh/g)电流密度下,二硒化钼的比容量高达744 mAh/g高于二硫化钼的710 mAh/g.

Cao课题组^[49]通过两步水热法制备了二硒化钼

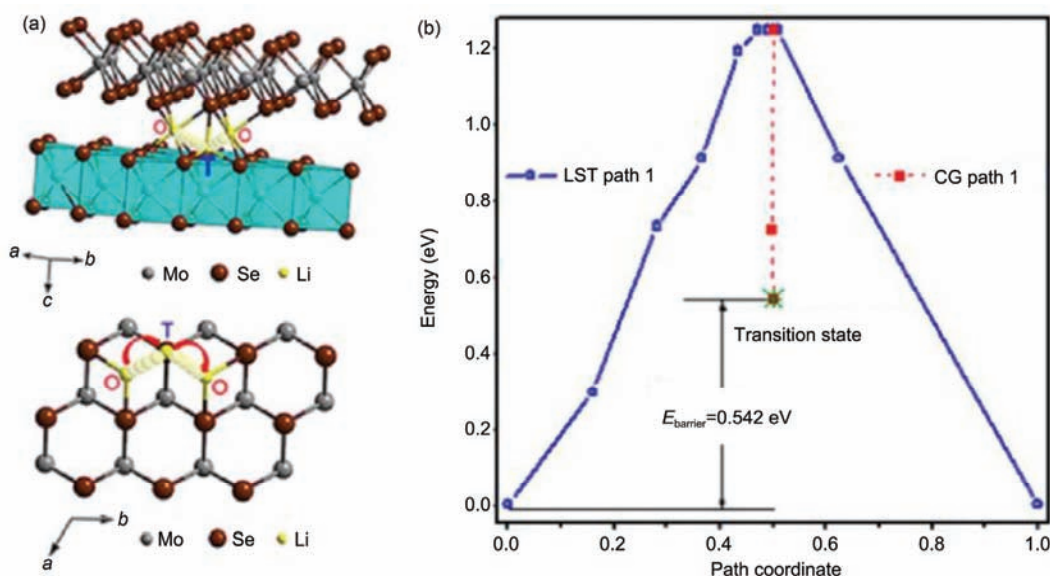


图4 (网络版彩色)(a) 锂离子在二硒化钼体相材料中的迁移路径; (b) 锂离子扩散的能量曲线点, E_{barrier} 指过程的活化能垒^[44]

Figure 4 (Color online) (a) Li ion migration path in the lattice of MoSe₂ bulk. (b) Energy curve along the plotted Li ions diffusion path. E_{barrier} indicates the activation barrier of this process^[44]

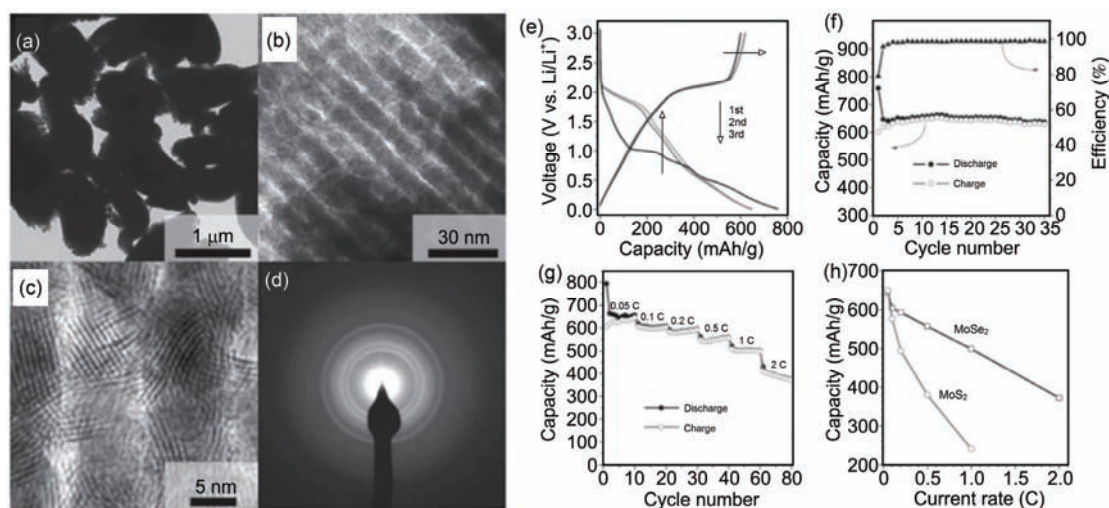


图5 二硒化钼有序介孔结构的透射电子显微镜(TEM)照片(a)~(c)和相应的选取电子衍射照片(SAED)(d); (e)~(g) 二硒化钼的电化学测试曲线; (h) 二硒化钼与二硫化钼电极性能比较^[46]

Figure 5 TEM images (a)–(c) and SAED pattern (d) of ordered mesoporous MoSe₂ material. The discharge/charge curves (e), cycling performance (f) and rate performance (g) of the mesoporous MoSe₂ electrode. (h) Comparison of the rate performance between mesoporous MoSe₂ and MoS₂ electrodes^[46]

薄层纳米片包裹MoO₂纳米颗粒的复合材料. 该复合材料作为锂离子电池负极材料, 在2 A/g充放电下, 能获得520.4 mAh/g的高比容量, 400次循环后, 容量依然保持100%, 没有任何衰减. 由于二硒化钼与MoO₂带隙结构不同, 形成的异质界面能可形成自建电场, 推动锂离子的嵌入与脱出, 故而大幅度提高材料的性能, 机制如图6所示.

提高负极材料的电导率会显著改善材料的循环稳定性与倍率性能. 构建碳基复合材料则是最为有效的手段之一. 如将少层(2~3层)二硒化钼与还原氧化石墨烯(rGO)复合得到的MoSe₂/rGO复合材料, 在0.1 A/g下, 可逆容量~1100 mAh/g, 100次循环后容量几乎无衰减, 比容量与倍率性能都显著高于二硒化钼纳米片^[49]. 而二硒化钼纳米片与单壁碳纳米管的

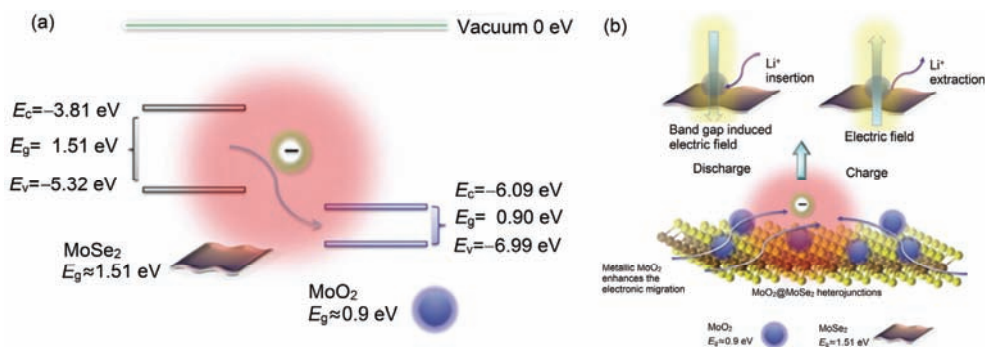


图6 (网络版彩色)MoSe₂@MoO₂界面能带图(a)和MoSe₂@MoO₂异质结构提高离子传输机制(b)^[48]

Figure 6 (Color online) Schematic energy band diagrams of interfacial MoSe₂@MoO₂ (a) and the enhanced ion transportation mechanisms of the MoSe₂@MoO₂ heteroarchitectures (b)^[48]

复合物,在0.05 C下,可逆容量798 mAh/g,因为单壁碳纳米管所形成的导电网络使其容量明显高于二硒化钼/碳黑复合物(仅557 mAh/g)^[29]。另外,Chen课题组^[50]在二硒化钼纳米片的水热制备过程中加入葡萄糖,当葡萄糖碳化后,可在二硒化钼纳米片表面形成均匀的碳层包覆,所形成的二硒化钼/碳复合材料在100 mA/g的电流密度下,50次循环后容量依然保持93%,约为576.7 mAh/g的高容量。以上研究都表明二硒化钼在锂离子电池应用方面具有一定的应用潜力,尽管由于硒原子量大于硫,二硒化钼理论容量小于二硫化钼,但二硒化钼依然展现出优于二硫化钼的储锂性质。

除二硒化钼外,其他层状硒化合物也被应用于锂离子电池负极材料,如FeSe₂(带隙1.0 eV)^[51],在嵌锂反应过程中与锂反应生成FeLiSe₂(充放电平台位于2 V左右,容量约48~115 mAh/g),FeLiSe₂进一步与锂反应生成Fe与Li₂Se₂(平台在1.5 V左右,容量约200~330 mAh/g)。预锂化的FeSe₂纳米片花在40 mA/g电流密度下,25次循环后,可逆容量为242 mAh/g(1.2~2.6 V)^[52]。NiSe₂也具有高电导率,电阻小于 10^{-3} Ω cm^[53],在1.0~3.0 V电压之间,200次循环充放电后,其可逆容量为467.5 mAh/g^[54]。而二硒化锡纳米片复合石墨烯,在40 mA/g,30次循环后,可逆容量依然保持640 mAh/g^[55]。二硒化钒与石墨烯的复合物在100 mA/g电流密度下,60次循环后,可逆容量高达632 mAh/g^[56]。层状结构的α-FeSe/C复合物,在40 mA/g下,40次循环后可逆容量为340 mAh/g,但是其放电平台电压较高(约1.5 V)^[57]。层状结构InSe薄膜,在0.05 mA/cm²下,可逆容量高达410 mAh/g,即体积容量3302 mAh/cm³^[58]。

2.2 钠离子电池

随着动力型锂离子电池的大力发展,对锂盐的需求也逐步增大,按照当前锂盐的消耗量与储量计算,锂源只能维持数十年,这导致了锂盐价格的持续上涨^[59]。因此,研究并探索可替代锂离子电池的新型电池体系具有十分重要的理论与实用价值。

具有与锂离子相似的物理和化学性质的钠离子,同样可以构建钠离子电池。因为钠元素具有来源丰富、价格低廉的特点,因此钠离子电池价格将远低于锂离子电池。钠离子电池的工作原理类似于锂离子电池,是“摇椅式”电池。充电时,钠离子从正极脱出嵌入负极,放电时则反之,钠离子电池因此被认为是最可能取代锂离子电池的新型二次电池之一。钠离子电池正负极材料的制备方法、反应机理和研究手段均可借鉴锂离子电池。由于钠的电极电位(-2.7 V)比锂(-3.04 V)高0.3 V,且钠离子的半径(1.06 Å)远大于锂离子(0.76 Å),造成钠离子的迁移比锂离子难,所嵌入材料形变更大。作为锂离子电池的常用石墨负极材料,将其应用于钠离子电池时,表现出电化学活性差、可逆容量极低等缺点。因此,对钠离子电池体系所需储钠材料等的研究亟待加强,特别是钠离子电池负极材料。

尽管层状金属硫化物,如MoS₂, FeS₂, TiS₂等^[60~62],在钠离子电池负极材料领域已经表现出诸多优势,但是,金属硒化物较金属硫化物具有更高的电导率与层间距,将更加有利于钠离子的嵌入-脱出。

(i) 二硒化铁。FeSe₂的能隙($E_g=1.0$ eV)较窄,电导率较高^[63,64],与FeS₂晶体类似,具有应用于钠离子电池的潜力。最近Chen课题组^[65]率先开展了FeSe₂在钠离子电池负极材料方面的应用,通过简单的水

热方法, 构筑了由 FeSe_2 八面体纳米颗粒紧密组装的微球结构, 如图7(a)~(d)所示. 该微球具有较高的振实密度, 达到 1.85 g/cm^3 , 在 0.1 A/g 充放电电流密度下, $0.5\sim 2.9 \text{ V}$ 电压区间内, 其放电容量为 447 mAh/g . 非原位X射线衍射(XRD)测试结果证实, 该材料在充放电过程中满足四电子反应($\text{FeSe}_2 + 4\text{Na}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe} + 2\text{Na}_2\text{Se}$); 其放电平台在 $1.60 \text{ V}(\text{Na}_x\text{FeSe}_2)$, $1.05 \text{ V}(\text{FeSe}, \text{Na}_2\text{Se})$ 和 $0.70 \text{ V}(\text{Fe}, \text{Na}_2\text{Se})$, 充电平台在 $1.48 \text{ V}(\text{Na}_x\text{FeSe}_2)$ 和 $1.84 \text{ V}(\text{FeSe}_2)$; 平均充电电压为 1.55 V , 与钛酸锂负极材料一致. 尽管电压平台相对较高, 但避免了金属锂枝晶的形成, 有利于电池安全^[66]. 同时, 该材料展现了极好的倍率性能, 在 5 A/g 电流密度下, 可逆容量为 388 mAh/g ; 而当电流密度增加到 25 A/g 时, 其可逆容量依然保持 226 mAh/g , 如图7(e), (f)所示. 高倍率性能主要是由于该材料充放电过程中存在赝电容过程^[67]. 该材料在 1 A/g , 循环测试2000次后, 容量保持率为 89.0% , 库伦效率超过 98% , 这是因为电极的不可逆反应主要在 $0\sim 0.5 \text{ V}$ 内^[68], 高截止电压可保持高库伦效率.

另外, 鉴于 Na/FeSe_2 优异的电化学性能, 也可用Nasicon型结构 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为正极, 构建 $\text{FeSe}_2/\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 全电池. 基于 FeSe_2 质量, 在 1 A/g 电流密度下, 放电容量为 366 mAh/g , 平均电压为 1.7 V , 200次循环后, 可逆容量保持在 298 mAh/g .

此外, 将 FeSe_2 与碳材料复合也能大幅度提高材料性能. Kang课题组^[69]使用静电纺丝技术, 通过3个步骤制备了石墨烯包裹 FeSe_2 空心结构, 并修饰还原石墨烯, 组成杂化纳米纤维结构材料. 应用于钠离子负极材料, 1 A/g 下, $0.001\sim 3.0 \text{ V}$ 电区间内, 150次循环后, 可逆容量为 412 mAh/g , 容量保持率为 82% , 显著高于单一 FeSe_2 (11%); 并且在 10 A/g 大电流充放电下, 可逆容量依然高达 352 mAh/g . 由八面体 FeSe_2 纳米粒子组装成的微球, 被硫掺杂的还原氧化石墨烯包裹, 在 $0.01\sim 2.5 \text{ V}$ 充放电区间内, 0.5 A/g 电流密度下, 该材料可逆容量为 447.5 mAh/g , 100次循环后容量保持率为 90% ; 在 5 A/g 下, 可逆容量达 277.5 mAh/g , 展现了优良的循环与倍率性能^[70].

(ii) 二硒化锡和二硒化钨. 二硒化锡作为典型的 CdI_2 -型六方层状材料, 具有高的理论容量 756 mAh/g (1 mol 二硒化锡储钠 7.75 mol). 但二硒化锡在充放电过程中会产生金属锡, 而锡在合金化过程中体积膨胀率高达 420% , 极大影响了循环稳定性^[71]. Alshareef课题组^[72]将二硒化锡纳米片与石墨烯复合, 获得 SnSe_2/rGO 材料(图8(a), (b)), 在 0.1 A/g 电流密度下, 100次循环后, 可逆容量为 515 mAh/g , 容量保持率 54.5% ; 10次循环后, 容量保持率 100% , 库伦效率也接近 100% , 显著高于二硒化锡. 密度泛函理论模拟计算表明, 在嵌入钠离子的过程中, SnSe_2/rGO 的

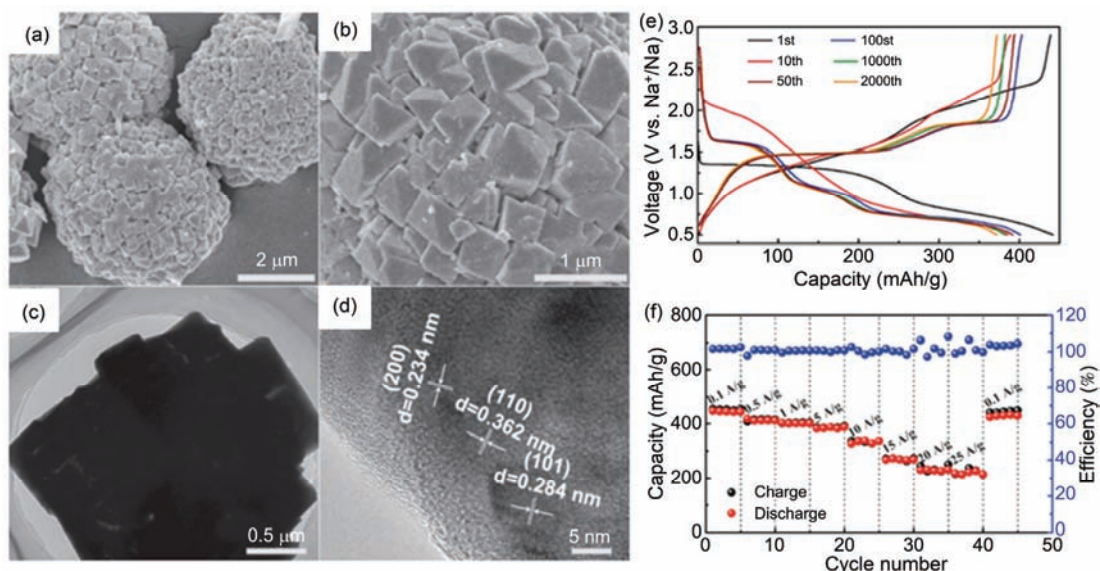


图7 (网络版彩色) FeSe_2 的扫描电子显微镜(SEM)照片((a), (b)), TEM照片((c), (d))和 Na/FeSe_2 电化学性能((e), (f))^[65]

Figure 7 (Color online) SEM images ((a), (b)), TEM images ((c), (d)) of the as-prepared FeSe_2 . Electrochemical performance (e) and charge/discharge curves (f) of Na/FeSe_2 half-cells^[65]

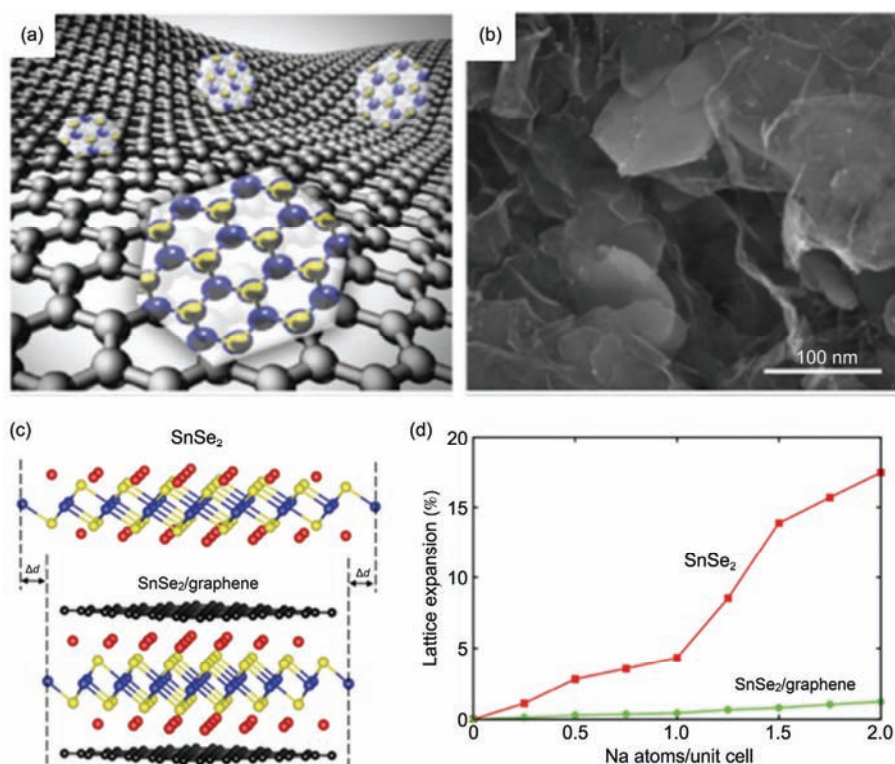


图8 (网络版彩色)SnSe₂/rGO示意图(a)和SEM照片(b); SnSe₂与SnSe₂/rGO的钠离子嵌入示意图(c)和对应的晶格膨胀示意图(d)^[72]

Figure 8 (Color online) Schematic illustration (a) and SEM image (b) of SnSe₂/rGO. Schematic illustration (c) and lattice expansion (d) of SnSe₂ and SnSe₂/rGO structure change^[72]

晶格膨胀率显著低于二硒化锡(可逆容量152 mAh/g), 如图8(c), (d)所示。

二硒化钼具有分级空心结构, 在充放电过程中也能起到缓冲材料形变的作用, 如Kang课题组^[73]用片状MoO₃组成卵壳结构(yolk-shell)微球, 采用H₂Se高温直接硒化, 获得了形貌结构不变的二硒化钼片状yolk-shell微球。在0.2 A/g下, 首次放电容量为527 mAh/g, 高于MoO₃的465 mAh/g。二硒化钼的首次库伦效率为85%, 也显著高于MoO₃的43%, 经过50次循环后, 二硒化钼依然保持433 mAh/g, 而MoO₃仅为

141 mAh/g。结果表明, 二硒化钼的yolk-shell片状微球具有很强的钠离子嵌入-脱出能力, 其中一个重要的原因是Na₂Se的生成焓(-342 kJ/mol)低于Na₂O(-418 kJ/mol)^[74]。表1列出了最近报道的具有不同微结构形貌的二硒化钼材料的钠离子电池性能。由表1可知, 碳基复合结构仍然是改善电极材料电化学性能、提高循环稳定性最为有效的方法之一。

(iii) 硒硫化合物。除以上化合物外, 硒硫化合物(MSSe)用作钠离子电池负极材料时, 也表现出极高的应用潜力, MS₂中的硫被硒取代后, 可增加材料

表1 不同形貌MoSe₂的钠离子电池性能

Table 1 Electrochemical performance of MoSe₂ nanomaterials with different micromorphology

电极材料	制备方法	材料形态	比容量	循环稳定性	文献
MoSe ₂	胶体法	纳米球	430 mAh/g, 0.1 C	200次循环后, 保持80%	[75]
MoSe ₂ @C	溶剂热法	层间膨胀及少层纳米片	445 mAh/g, 1 A/g	1 A/g下, 100次循环后, 保持98%	[76]
MoSe ₂ /中空碳纳米管(CNTs)	模板法	核-壳结构	423 mAh/g, 0.5 A/g	100次循环后, 保持93.3%	[77]
C-MoSe ₂ /rGO	水热法	三维连接分层结构	483 mAh/g, 0.2 A/g	350次循环后, 保持92.1%	[78]
MoSe ₂ @CNT球	喷雾热解法	类富勒烯结构	382 mAh/g, 0.2 A/g	1 A/g下, 250次循环后, 保持83%	[79]
MoSe ₂ @rGO	水热法	分层结构	570 mAh/g, 0.1 A/g	0.5 A/g下, 200次循环后, 保持430 mAh/g	[41]

的层间距, 进一步改善材料的钠离子储能性能. Chen课题组^[80]通过简单固相法制备了SnSSe纳米片, 如图9(a), (b)所示. 该片状结构优先沿着[001]方向生长, 在2.5 A/g电流密度下, 0.1~3.0 V电压内, 900次循环后, 可逆容量为401 mAh/g; 5 A/g下循环100次, 也能保持330 mAh/g, 且库伦效率几乎保持100%, 表现出极佳的倍率性能与循环性能(图9(c)). 该材料在从3到0.5 V的放电过程中出现1.62 V的平台, 其主要由钠离子的嵌入过程贡献, 没有相分解, 中间产物为 Na_xSnSSe ; 而0.89和0.60 V的平台主要归因于缓慢的嵌钠与合金化过程, 反应式为 $\text{Na}_x\text{SnSSe} \rightarrow \text{Sn} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{Na}_x\text{Sn}$; 当放电到0.1 V时, 则是合金化过程. 尽管存在锡合金化产生的巨大体积膨胀, 但SnSSe的独特结构能够很好地缓冲体积变化, 也确保了循环稳定性. SnSSe(001)晶面的层间距比 SnS_2 增加了

2.64%, 达到0.605 nm, 有利于钠离子嵌入过程中较小的阻力与体积变化^[81]. 此外, 二维片状结构具有更高的比表面积及很好的开边形貌, 使钠离子更容易进入材料体相中, 促进钠离子的扩散及循环性能的提升.

$\text{Mo}(\text{Se}_{0.85}\text{S}_{0.15})_2$ 分级结构(纳米片生长在纳米管外)经碳掺杂后展现出极好的储钠性能. 在2 A/g电流密度下, 0.01~3 V电压区间内, 可逆容量为360 mAh/g, 为其在0.05 A/g电流下容量的81.8%. 该材料在0.2, 0.5和1 A/g电流密度下, 循环100次后, 比容量都保持100%, 展现了高倍率与循环稳定性能, 也显著高于单纯的碳掺杂二硫化钼分级纳米管^[82].

(iv) 其他层状硒化物. 其他层状硒化物(如 CoSe_2 , NiSe_2)在储钠方面也表现出一定潜力. Kang课题组^[83]制备了海胆状 CoSe_2 , 具有类似于 FeSe_2 的正

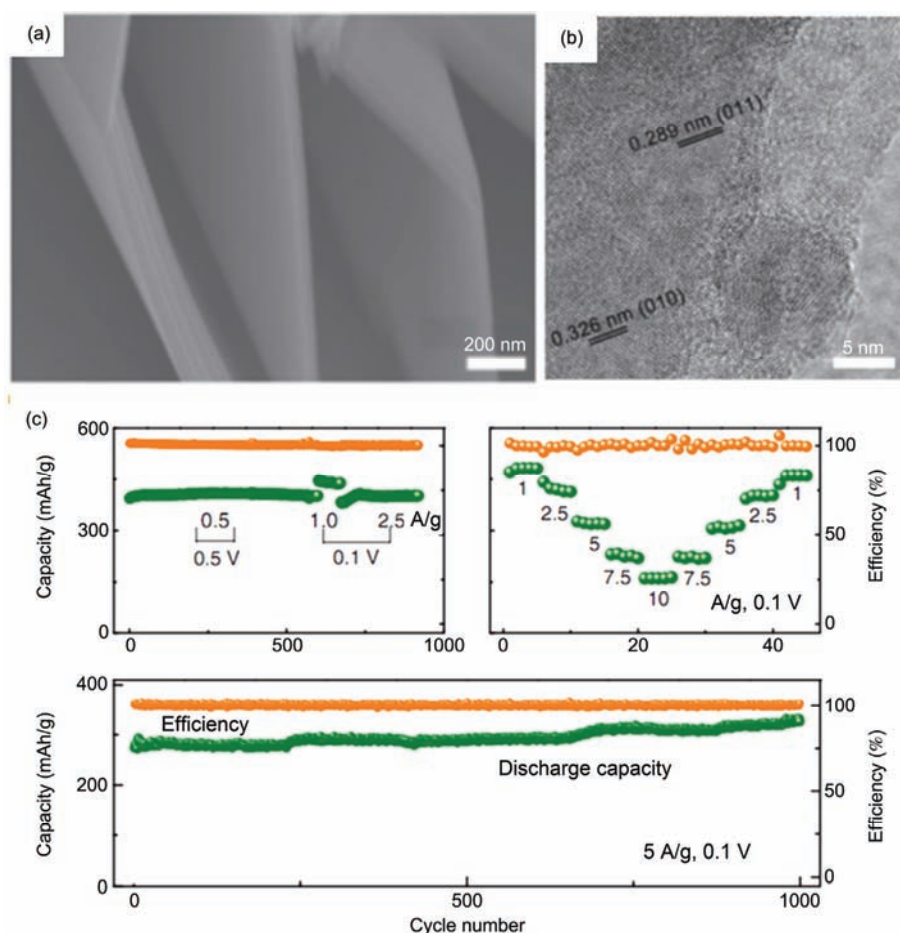


图9 (网络版彩色)SnSSe纳米片的SEM(a)与TEM(b)照片; (c) SnSSe纳米片电极在0.5/0.1~3.0 V内的循环稳定性和倍率性能图

Figure 9 (Color online) SEM (a) and TEM (b) image of the SnSSe sample. (c) Specific cycling performances and rate capability of the SnSSe electrodes within the voltage ranges of 0.5/0.1~3.0 V

交白铁矿结构,充放电过程具有5个平台,其放电平台在1.56, 0.98和0.65 V,充电平台在1.50和1.85 V. 在0.5~3.0 V电位窗口, 1 A/g电流密度下, 1000次循环后, 放电容量依然保持410 mAh/g, 库伦效率保持接近100%; 且当电流密度增加至10 A/g, 放电容量依然高达354 mAh/g. rGO包裹NiSe₂纳米颗粒组成的多孔碳纤维复合材料NiSe₂-rGO-C在0.1 A/g充放电时, 放电容量为461 mAh/g; 当电流增大至3 A/g时, 容量依然保持243 mAh/g; 0.2 A/g下循环100次后, 容量保持率大于95%, 表明该复合材料具有优异的倍率性能与循环稳定性^[84].

2.3 镁离子电池

自2000年Aurbach课题组^[85]提出改良镁离子电池以来, 兴起了镁离子电池的研究热潮. 镁的价格比锂低, 镁及镁化合物无毒或低毒、对环境友好, 镁不如锂活泼、易操作、加工处理安全、安全性能好, 熔点高达649℃, Mg/Mg²⁺的电势很低, 标准电极电位为-2.37 V(vs. SHE), 理论比容量大(2205 mAh/g), 体积能量密度是锂的5倍^[85,86], 镁的这些优势使镁离子电池成为新型的具有发展潜力的电池体系. 但二价镁离子体积小, 极化作用很强, 很难嵌入到大多数的正极材料^[87].

Chen课题组^[88]用W箔作为W源与基底, 通过化学气相沉积方法, 在W箔表面生长WSe₂纳米线薄膜, 并以此作为镁离子电池的正极. 在50 mA/g电流密度下, 可逆容量为203 mAh/g; 160次循环测试后, 容量依然保持98.5%, 且当充放电电流密度提高到800 mA/g时, 仍然保持142 mAh/g的容量. 通过构建镁离子嵌入WSe₂层状结构的模型分子Mg₄W₆Se₁₂ (Mg_{0.67}WSe₂), 其密度泛函理论计算表明, 镁离子嵌入Mg_{0.67}WSe₂后, 导电性大幅度提高; 态密度分析表明Mg_{0.67}WSe₂电化学性能稳定, 因此WSe₂是具有潜力的镁离子正极材料.

2.4 超级电容器

超级电容器又名电化学电容器, 主要依靠双电层和氧化还原赝电容(法拉第赝电容)电荷储存电能. 超级电容器是介于常规电容器与二次电池之间的储能器件, 同时兼有电容器功率密度大和二次电池能量密度高的优点^[89], 具有功率密度高、充放电速度快、环境友好、循环寿命长、可逆性好、使用温度范

围宽、安全性高以及成本低等特点.

硒基二维层状材料也具有应用于超级电容器领域的潜力. Shen课题组^[90]通过化学气相沉积方法获得包含GeSe₂二维纳米带的分级纳米结构. 在1 mol/L KOH电解液中, 其表现出明显的赝电容行为, 可逆反应主要是Ge(II)↔Ge(IV)间的氧化还原反应. 单电极在1 A/g电流密度下, 比电容高达300 F/g, 大电流10 A/g下比电容依然保持180 F/g. 该材料用于构建基于聚合物电解质聚乙烯醇(PVA)-H₂SO₄的全固态对称型超级电容器, 在100 mA/cm²下, 比电容为186 μF/cm², 是10 mA/cm²下比电容的77.5%, 且在2000次循环后容量几乎保持不变. 而CoSe₂纳米阵列生长在碳布表面, 用聚合物电解质PVA-LiCl构建的全固态对称型超级电容器, 在0.1 mA/m², 比电容为0.028 F/cm², 3000次循环后的容量损失仅5.6%. 该材料与基于碳布的二氧化锰阵列构建非对称型全固态超级电容器, 电压可达1.6 V, 功率密度为0.282 W/cm³时, 能量密度可达0.588 mWh/cm³, 能量密度为0.0463 mWh/cm³时, 功率密度可高达0.233 W/cm³, 而且保持了很高的柔韧性, 在2000次循环测试后, 容量依然保持94.8%^[91].

二维SnSe₂, Co_{0.85}Se与NiSe₂也表现出优异的超级电容器性能. Han课题组^[92]研究了SnSe₂的电容性能, 尽管二维层状SnSe₂的比电容(168 F/g)小于SnSe纳米片(228 F/g), 但其倍率性能明显好于SnSe纳米片. Lu课题组^[93]通过水热法在泡沫镍表面直接生长相互交联的Co_{0.85}Se纳米片, 并直接用作电极, 比电容高达1528 F/g. Arul和Han^[94]制得的二维NiSe₂比电容为75 F/g, 5000次循环测试后容量保持率高达94%.

2.5 其他储能装置

在其他储能装置(如锂硫电池、锂氧电池、锂硒电池等)的电化学储能体系中, MSe₂材料目前报道较少. CoSe₂/CoO纳米复合物作为锂氧电池的正极材料, 其中CoSe₂核可影响到表面金属离子的电子结构, 能显著提高材料的循环稳定性^[95]. 而在锂硒电池中, 单质Se具有与单质S类似的化学性质, 但是Se的电导率(1×10^{-3} S/m)明显大于S(5×10^{-28} S/m)^[96], 表明锂金属二次电池中Se具有比S更好的电化学反应活性. Li课题组^[97]直接用单质Se作正极(Se含量70%), 石墨烯/聚合物膜作为隔膜得到新型锂硒电池, 在0.5 C电流密度下, 首次放电容量高达631 mAh/g, 接近理论容

量值(678 mAh/g); 即使在5 C的大倍率下, 容量依然保持463 mAh/g; 0.5 C下经1000次循环后可逆容量依然有331 mAh/g, 且库伦效率一直保持在98%以上。

3 电催化

氢作为绿色、可持续的清洁能源将是人类未来的理想能源之一, 而以水为原料的电催化产氢技术将是提供氢能的重要绿色途径。电催化产氢的核心是设计具有高效的电催化剂。然而, 截止目前, 贵金属铂系材料仍是电催化产氢中电催化效率最高的催化剂。因此, 寻找能够替代铂的高效而廉价的电催化剂具有极为重要意义。具有潜在应用前景的非贵金属析氢电催化剂陆续被报道, 其中, 金属硫族化合物因其性能优越、价格便宜、储量丰富, 被认为是最有可能取代铂的电催化产氢电催化剂之一。

理论和实验研究结果表明, 电催化产氢的催化活性不仅与位于其层状结构边缘的催化活性位点有关, 而且催化剂本身的电子传导能力也是重要决定因素之一^[98,99]。金属硒化物具有与金属硫化物类似的结构, 更重要的是金属硒化物具有更高的电导率, 因此金属硒化物相较金属硫化物, 可能会表现出更为独特的析氢性能。最近, Cui课题组^[100]研究了一系列过渡金属硒化物(FeSe_2 , CoSe_2 , NiSe_2 , FeS_2 , NiS_2 和 CoS_2), 结果表明C/ CoSe_2 复合纳米材料具有最优异的电化学析氢性能。Sun课题组^[101]通过水热与离子交换法, 在碳布上得到 CoSe_2 纳米阵列。在酸性介质中, 其起始电位仅为85 mV, 电流密度为10和100 mA/cm^2 时, 过电位分别为130和164 mV, 塔菲尔斜率仅为32 mV/dec , 表现出超强的稳定性, 电化学产氢性能几乎达到铂碳。Lee课题组^[102]通过溶剂热与简单热处理制备了层间距增加81%的1T- MoSe_2 超薄纳米片, 其电催化产氢起始电位仅为60 mV, 过电位为179 mV, 塔菲尔斜率仅为78 mV/dec , 显著高于单纯2H- MoSe_2 。其

性能提高主要归因于层间距的增加利于增加活性位点的暴露, 同时可优化材料的态密度与电子结构, 降低材料的氢吸附自由能, 其1T金属相更利于电子传导。

4 结论与展望

金属硒化物作为金属硫族化合物的一类, 由于硒原子比硫原子直径更大、金属性更强, 往往使金属硒化物较金属硫化物具有更大的层间距和更高的电导率, 而这些特点将使金属硒化物在电化学储能与电催化领域比金属硫化物更具优势。

对二维层状金属硒化物的微纳米结构进行调控、与碳基导电体复合、晶格掺杂等都能显著改善材料充放电过程中的电导率与结构稳定性, 进而提升材料的电化学性能。基于当前电化学储能的相关实验结构, 设计并制备高效的金属硒化物复合材料体系将是今后研究的发展趋势。

相比于金属硫化物, 金属硒化合物的相关研究依然非常稀少, 其中还存在很多需要解决的问题: (1) 缺乏对金属硒化物的电化学反应机理的深入研究, 相关固体电解质界面层形成以及充放电过程中结构变化机制等尚不明确; (2) 缺乏对金属硒化物不同构相的性能差异的系统研究; (3) 缺乏对复合材料异质结构的协同效应的深入研究; (4) 金属硒化物锂(钠)离子电池应用中赝电容贡献机制尚不明确; (5) MSSe 等类似结构与性能优势仍需不断探索等。

尽管金属硒化合物与金属硫化物有很多相似之处, 但其研究方案不能完全照搬金属硫化物, 不能仅限于简单的材料应用体系的甄选上, 应从分子原子水平考察材料晶体结构对性能的影响, 研究材料电化学过程中的相关机制, 从而设计更为有效的材料结构。总之, 金属硒化合物的研究才刚刚开始, 它可能在某些应用领域具有超越金属硫化合物的潜力, 还需要广大的科研工作者不断地探索与挖掘。

参考文献

- 1 Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438: 1-7
- 2 Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, 2013, 5: 263-275
- 3 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183-191
- 4 Meric I, Han M Y, Young A F, et al. Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 654-659

- 5 Duplock E J, Scheffler M, Lindan P J. Hallmark of perfect graphene. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 225502
- 6 Ramasubramaniam A, Naveh D, Towe E. Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides. *Phys Rev B*, 2011, 84: 3239–3247
- 7 Xu M, Liang T, Shi M, et al. Graphene-like two-dimensional materials. *Chem Rev*, 2013, 113: 3766–3798
- 8 Zhang S, Xie M, Li F, et al. Semiconducting group 15 monolayers: A broad range of band gaps and high carrier mobilities. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1666–1669
- 9 Zhang S, Yan Z, Li Y, et al. Atomically thin arsenene and antimonene: Semimetal-semiconductor and indirect-direct bandgap transitions. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3112–3115
- 10 Wang Q H, Kalantarzadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 699–712
- 11 Vogt P, De P P, Quaresima C, et al. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 489–492
- 12 Ni Z, Liu Q, Tang K, et al. Tunable bandgap in silicene and germanene. *Nano Lett*, 2012, 12: 113–118
- 13 Biscarat J, Bechelany M, Pochatbohater C, et al. Graphene-like BN/gelatin nanobiocomposites for gas barrier applications. *Nanoscale*, 2015, 7: 613–618
- 14 Ataca C, Sahin H, Ciraci S. Stable, single-layer MX_2 transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 8983–8999
- 15 Zhou K G, Mao N N, Wang H X, et al. A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10839–10842
- 16 Huang X, Zeng Z, Zhang H. Metal dichalcogenide nanosheets: Preparation, properties and applications. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 1934–1946
- 17 Stephenson T. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS_2) nanocomposites. *Energy Environ Sci*, 2013, 7: 209–231
- 18 Fang W, Zhao H, Xie Y, et al. Facile hydrothermal synthesis of VS_2 /graphene nanocomposites with superior high-rate capability as lithium-ion battery cathodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 13044–13052
- 19 Yan J M, Huang H Z, Zhang J, et al. A study of novel anode material CoS_2 for lithium ion battery. *J Power Sources*, 2005, 146: 264–269
- 20 Chen D, Chen W, Ma L, et al. Graphene-like layered metal dichalcogenide/graphene composites: Synthesis and applications in energy storage and conversion. *Mater Today*, 2014, 17: 184–193
- 21 Ross J S, Wu S, Yu H, et al. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nat Commun*, 2012, 4: 1474–1474
- 22 Tongay S, Zhou J, Ataca C, et al. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe_2 versus MoS_2 . *Nano Lett*, 2012, 12: 5576–5580
- 23 Hutchcroft J E, Geahlen R L, Deanin G G, et al. Characterization of few-layer 1T- MoSe_2 and its superior performance in the visible-light induced hydrogen evolution reaction. *APL Mater*, 2014, 2: 1167–1178
- 24 Lu X, Utama M I, Lin J, et al. Rapid and nondestructive identification of polytypism and stacking sequences in few-layer molybdenum diselenide by raman spectroscopy. *Adv Mater*, 2015, 27: 4502–4508
- 25 Larentis S, Fallahazad B, Tutuc E. Field-effect transistors and intrinsic mobility in ultra-thin MoSe_2 layers. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 223104
- 26 Matte H S, Plowman B, Datta R, et al. Graphene analogues of layered metal selenides. *Dalton Trans*, 2011, 40: 10322–10325
- 27 Zeng Z, Yin Z, Xiao H, et al. Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 11093–11097
- 28 Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2011, 331: 568–571
- 29 Mendoza-Sánchez B, Coelho J, Pokle A, et al. A study of the charge storage properties of a MoSe_2 nanoplatelets/SWCNTs electrode in a li-ion based electrolyte. *Electrochim Acta*, 2016, 192: 1–7
- 30 Smith R J, King P J, Lotya M, et al. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. *Adv Mater*, 2011, 23: 3944–3948
- 31 Wang X, Gong Y, Shi G, et al. Chemical vapor deposition growth of crystalline monolayer MoSe_2 . *ACS Nano*, 2014, 8: 5125–5131
- 32 Sun D, Feng S, Terrones M, et al. Formation and interlayer decoupling of colloidal MoSe_2 nanoflowers. *Chem Mater*, 2015, 27: 3167–3175
- 33 Antunez P D, Webber D H, Brutchey R L. Solution-phase synthesis of highly conductive tungsten diselenide nanosheets. *Chem Mater*, 2013, 25: 2385–2387
- 34 Jeong S, Yoo D, Jang J, et al. Well-defined colloidal 2D layered transition-metal chalcogenide nanocrystals via generalized synthetic protocols. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18233–18236

- 35 Jung W, Lee S, Yoo D, et al. Colloidal synthesis of single-layer MSe_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) nanosheets via anisotropic solution-phase growth approach. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7266–7269
- 36 Liu K, Liu H, Wang J, et al. Synthesis and characterization of SnSe_2 hexagonal nanoflakes. *Mater Lett*, 2009, 63: 512–514
- 37 Ibarz A, Ruiz E, Alvarez S. Electronic structure of host lattices for intercalation compounds: SnS_2 , SnSe_2 , ZrS_2 , and TaS_2 . *Chem Mater*, 1998, 10: 3422–3428
- 38 Jiang H. Electronic band structures of molybdenum and tungsten dichalcogenides by the GW approach. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 7664–7671
- 39 Kang J, Tongay S, Zhou J, et al. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 012111
- 40 Kong D, Wang H, Cha J J, et al. Synthesis of MoS_2 and MoSe_2 films with vertically aligned layers. *Nano Lett*, 2013, 13: 1341–1347
- 41 Zhang Z, Fu Y, Yang X, et al. Hierarchical MoSe_2 nanosheets/reduced graphene oxide composites as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries with enhanced electrochemical performance. *ChemNanoMat*, 2015, 1: 409–414
- 42 Li H, Duan X, Wu X, et al. Growth of alloy $\text{MoS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ nanosheets with fully tunable chemical compositions and optical properties. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3756–3759
- 43 Sivacarendran B, Sumeet W, Hussein N, et al. Two-dimensional molybdenum trioxide and dichalcogenides. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 3952–3970
- 44 Wang H, Wang X, Wang L, et al. Phase transition mechanism and electrochemical properties of nanocrystalline MoSe_2 as anode materials for the high performance lithium-ion battery. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 10197–10205
- 45 Morales J, Santos J, Tirado J L, et al. Electrochemical studies of lithium and sodium intercalation in MoSe_2 . *Solid State Ionics*, 1996, 83: 57–64
- 46 Shi Y, Hua C, Li B, et al. Highly ordered mesoporous crystalline MoSe_2 material with efficient visible-light-driven photocatalytic activity and enhanced lithium storage performance. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1832–1838
- 47 Lee Y Y, Park G O, Shon J K, et al. Mesoporous transition metal dichalcogenide ME_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) with 2D layered crystallinity as anode materials for lithium ion batteries. *RSC Adv*, 2016, 6: 14253–14260
- 48 Zhao X, Sui J, Li F, et al. Lamellar MoSe_2 nanosheets embedded with MoO_2 nanoparticles: Novel hybrid nanostructures promoted excellent performances for lithium ion batteries. *Nanoscale*, 2016, 8: 17902–17910
- 49 Ma L, Zhou X, Xu L, et al. Ultrathin few-layered molybdenum selenide/graphene hybrid with superior electrochemical li-storage performance. *J Power Sources*, 2015, 285: 274–280
- 50 Liu Y, Zhu M, Chen D. Sheet-like MoSe_2 /composites with enhanced li-ion storage properties. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 11857–11862
- 51 Harada T. Transport properties of iron dichalcogenides FeX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ and Te). *J Phys Soc Jpn*, 1998, 67: 1352–1358
- 52 Mai L Q, Gao Y, Guan J G, et al. Formation and lithiation of ferroselite nanoflowers as high energy li-ion battery electrodes. *Int J Electrochem Sci*, 2009, 4: 755–761
- 53 Honig J M, Spalek J. Electronic properties of $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ single crystals: From magnetic mott-hubbard insulators to normal metals. *Chem Mater*, 1998, 10: 2910–2929
- 54 Xue M Z, Fu Z W. Lithium electrochemistry of NiSe_2 : A new kind of storage energy material. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 1855–1862
- 55 Choi J, Jin J, Jung I G, et al. SnSe_2 nanoplate-graphene composites as anode materials for lithium ion batteries. *Chem Commun*, 2011, 47: 5241–5243
- 56 Wang Y, Qian B, Li H, et al. VSe_2 /graphene nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries. *Mater Lett*, 2015, 141: 35–38
- 57 Wei D, Liang J, Zhu Y, et al. Layer structured $\alpha\text{-FeSe}$: A potential anode material for lithium storage. *Electrochem Commun*, 2013, 38: 124–127
- 58 Li W J, Zhou Y N, Fu Z W. Fabrication and lithium electrochemistry of InSe thin film. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 2881–2885
- 59 Martin G, Rentsch L, Höck M, et al. Lithium market research-global supply, future demand and price development. *Energy Storage Mater*, 2017, 6: 171–179
- 60 Hu Z, Wang L, Zhang K, et al. MoS_2 nanoflowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 126: 12794–12798
- 61 Kitajou A, Yamaguchi J, Hara S, et al. Discharge/charge reaction mechanism of a pyrite-type FeS_2 cathode for sodium secondary batteries. *J Power Sources*, 2014, 247: 391–395
- 62 Ryu H S, Kim J S, Park J S, et al. Electrochemical properties and discharge mechanism of Na/TiS_2 cells with liquid electrolyte at room temperature. *J Electrochem Soc*, 2012, 160: A338–A343
- 63 Wang W, Pan X, Liu W, et al. FeSe_2 films with controllable morphologies as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2014, 50: 2618–2620

- 64 Yuan B, Luan W, Tu S T. One-step synthesis of cubic FeS_2 and flower-like FeSe_2 particles by a solvothermal reduction process. *Dalton Trans*, 2012, 41: 772–776
- 65 Zhang K, Hu Z, Liu X, et al. FeSe_2 microspheres as a high-performance anode material for Na-ion batteries. *Adv Mater*, 2015, 46: 3305–3309
- 66 Qi L, Chen S, Xin Y, et al. Self-supported $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheet arrays for lithium ion batteries with excellent rate capability and ultralong cycle life. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1924–1930
- 67 Brezesinski T, Wang J, Tolbert S H, et al. Ordered mesoporous $\alpha\text{-MoO}_3$ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors. *Nat Mater*, 2010, 9: 146–151
- 68 Darwiche A, Marino C, Sougrati M T, et al. Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20805–208011
- 69 Cho J S, Lee J K, Kang Y C. Graphitic carbon-coated FeSe_2 hollow nanosphere-decorated reduced graphene oxide hybrid nanofibers as an efficient anode material for sodium ion batteries. *Sci Rep*, 2016, 6: 23699
- 70 Zhang Z, Shi X, Xing Y, et al. Nanooctahedra particles assembled FeSe_2 microspheres embedded into sulfur-doped reduced graphene oxide sheets as a promising anode for sodium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 13849–13856
- 71 Mason C W, Batabyal S K, Gun J. High-capacity antimony sulphide nanoparticle-decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries. *Nat Commun*, 2013, 4: 2922–2922
- 72 Zhang F, Xia C, Zhu J, et al. SnSe_2 2D anodes for advanced sodium ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1601188
- 73 Ko Y N, Choi S H, Park S B, et al. Hierarchical MoSe_2 yolk-shell microspheres with superior Na-ion storage properties. *Nanoscale*, 2014, 6: 10511–10515
- 74 Stølen S, Grande T, Allan N L. Chemical thermodynamics of materials: Macroscopic and microscopic aspects. Chichester: John Wiley & Sons, 2004
- 75 Wang H, Wang L, Wang X, et al. High quality MoSe_2 nanospheres with superior electrochemical properties for sodium batteries. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: A1627–A1632
- 76 Tang Y, Zhao Z, Wang Y, et al. Carbon-stabilized interlayer-expanded few-layer MoSe_2 nanosheets for sodium ion batteries with enhanced rate capability and cycling performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 32324–32332
- 77 Yang X, Zhang Z, Shi X. Rational design of coaxial-cable MoSe_2/C : Towards high performance electrode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2016, 686: 413–420
- 78 Xie D, Tang W, Wang Y, et al. Facile fabrication of integrated three-dimensional C- MoS_2 /reduced graphene oxide composite with enhanced performance for sodium storage. *Nano Res*, 2016, 9: 1618–1629
- 79 Choi S H, Kang Y C. Fullerene-like MoSe_2 nanoparticles-embedded CNT balls with excellent structural stability for highly reversible sodium-ion storage. *Nanoscale*, 2016, 8: 4209–4216
- 80 Wang X, Chen D, Yang Z, et al. Novel metal chalcogenide SnSSe as a high-capacity anode for sodium-ion batteries. *Adv Mater*, 2016, 28: 8645–8650
- 81 Zhou T, Pang W K, Zhang C, et al. Enhanced sodium-ion battery performance by structural phase transition from two-dimensional hexagonal- SnS_2 to orthorhombic- SnS . *ACS Nano*, 2014, 8: 8323–8333
- 82 Shi Z T, Kang W, Xu J, et al. *In situ* carbon-doped $\text{Mo}(\text{Se}_{0.85}\text{S}_{0.15})_2$ hierarchical nanotubes as stable anodes for high-performance sodium-ion batteries. *Small*, 2015, 11: 5667–5674
- 83 Zhang K, Park M, Zhou L, et al. Urchin-like CoSe_2 as a high-performance anode material for sodium-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 6728–6735
- 84 Cho J S, Lee S Y, Kang Y C. First introduction of NiSe_2 to anode material for sodium-ion batteries: A hybrid of graphene-wrapped NiSe_2/C porous nanofiber. *Sci Rep*, 2016, 6: 23338
- 85 Pumera M, Sofer Z, Ambrosi A. Layered transition metal dichalcogenides for electrochemical energy generation and storage. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8981–8987
- 86 Liang Y, Feng R, Yang S, et al. Rechargeable Mg batteries with graphene-like MoS_2 cathode and ultrasmall mg nanoparticle anode. *Adv Mater*, 2011, 23: 640–643
- 87 Wu N, Yin Y X, Guo Y G. Size-dependent electrochemical magnesium storage performance of spinel lithium titanate. *Chem Asian J*, 2014, 9: 2099–2102
- 88 Liu B, Luo T, Mu G, et al. Rechargeable mg-ion batteries based on WSe_2 nanowire cathodes. *ACS Nano*, 2013, 7: 8051–8058
- 89 Kötter R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 2483–2498
- 90 Wang X, Liu B, Wang Q, et al. 3D nanostructures: Three-dimensional hierarchical GeSe_2 nanostructures for high performance flexible all-solid-state supercapacitors. *Adv Mater*, 2013, 25: 1479–1486

- 91 Yu N, Zhu M Q, Chen D. Flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors with three-dimensional CoSe_2 /carbon cloth electrodes. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 7910–7918
- 92 Zhang C, Yin H, Han M, et al. Two-dimensional tin selenide nanostructures for flexible all-solid-state supercapacitors. *ACS Nano*, 2014, 8: 3761–3770
- 93 Yang J, Yuan Y, Wang W, et al. Interconnected $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ nanosheets as cathode materials for asymmetric supercapacitors. *J Power Sources*, 2017, 340: 6–13
- 94 Arul N S, Han J I. Facile hydrothermal synthesis of hexapod-like two dimensional dichalcogenide NiSe_2 for supercapacitor. *Mater Lett*, 2016, 181: 345–349
- 95 Dong S, Wang S, Guan J, et al. Insight into enhanced cycling performance of Li-O_2 batteries based on binary CoSe_2/CoO nanocomposite electrodes. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 615–621
- 96 Abouimrane A, Dambournet D, Chapman K W, et al. A new class of lithium and sodium rechargeable batteries based on selenium and selenium-sulfur as a positive electrode. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4505–4508
- 97 Fang R, Zhou G, Pei S, et al. Localized polyselenides in a graphene-coated polymer separator for high rate and ultralong life lithium-selenium batteries. *Chem Commun*, 2015, 51: 3667–3670
- 98 Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H_2 evolution from MoS_2 nanocatalysts. *Science*, 2007, 317: 100–102
- 99 Morales-Guio C G, Stern L A, Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6555–6569
- 100 Kong D, Cha J J, Wang H, et al. First-row transition metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution reaction. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3553–3558
- 101 Liu Q, Shi J, Hu J, et al. CoSe_2 nanowires array as a 3D electrode for highly efficient electrochemical hydrogen evolution. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 3877–3881
- 102 Jiang M, Zhang J, Wu M, et al. Synthesis of 1T- MoSe_2 ultrathin nanosheets with an expanded interlayer spacing of 1.17 nm for efficient hydrogen evolution reaction. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 14949–14953

Summary for “二维层状金属硒化物在电化学能源领域中的应用”

Two-dimensional layered metal diseleniums and its application in the electrochemical energy

XIAO YuanHua^{1,2}, SU DangCheng², WANG XueZhao², WANG ZhenXing¹, FANG ShaoMing², WU ShiDe², ZHOU LiMing² & LI Feng^{1*}

¹Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

²Key Laboratory of Surface and Interface Science and Technology, School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

* Corresponding author, E-mail: fli@imr.ac.cn

Clean and sustainable energy supply is regarded as the most significant problems in the 21st century, which is ultimately related to our daily lives, global environment, economy, and human health. Although fossil fuels as the main energy sources will continue to play a crucial role in responding our energy needs in the future, they come at a tremendous price, including a rapid increase in greenhouse gas emissions and long-lasting environmental pollution. The imminent shortage of fossil fuels and growing ecological concerns is pushing scientists and engineers to exploit sustainable, clean, and highly efficient technologies to supply and store energy.

With the permanently increasing demand in energy resources, massive efforts have been devoted to developing advanced energy storage and conversion systems. Novel materials hold the key to fundamental advances in energy conversion and storage, both of which are vital in order to meet the challenge of global warming and the finite nature of fossil fuels.

Graphene as one of the most successful functionally nanomaterials, which have attracted great attention due to their unique properties of large surface area, superior electric and thermal conductivities, high mechanical flexibility, chemical stability, which render them great choices as alternative electrode materials for electrochemical energy storage systems. The ultrathin two-dimensional (2D) morphology of graphene with unique properties is triggering a great deal of attention toward the family of 2D structures. The types of 2D inorganic graphene analogues nanomaterials such as metal dichalcogenides have also been studied and applied in various applications including electronics, optoelectronics, energy storage devices, solar energy, electrocatalysts for hydrogen evolution reaction and so on.

Layered transition metal dichalcogenides (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , etc.) as the typical graphene analogues, which are a chemically diverse class of compounds having band gaps from 0 to ~ 2 eV and remarkable electrochemical properties. The band gaps and electrochemical properties of layered transition metal dichalcogenides can be tuned by exchanging the transition metal or chalcogenide elements.

Among numerous transition metal dichalcogenides, layered metal seleniums exhibit many novel properties, especially in the electrochemical energy field, which may be beyond those existing in layered metal disulfide. The excellent electrochemical performances of the layered metal seleniums materials could be attributed to their unique intrinsic structure. Firstly, the layered metal seleniums have a higher electrical conductivity than layered metal disulfide owing to its narrower band-gap energies. In addition, the larger diameter of Se atom provides the layered metal seleniums with expanded interlayer spacing, which will afford more active reaction sites for electrolyte ion storage and reduce the energy barrier for electrolyte ion insertion.

Benefiting from their remarkable electrochemical properties, these layered metal seleniums will play meaningful roles for low-cost and environmentally friendly energy storage and electrocatalysts for hydrogen evolution technologies.

In this review, we summarize the physico structures, synthesis methods of 2D layered metal diseleniums, as well as its application in the field of electrochemical energy, including the Li ion battery, Na ion battery, supercapacitor, Mg ion battery and hydrogen evolution reaction. Finally, we make the prospects and the development trends on the layered metal diseleniums.

layered metal dichalcogenides, two dimensional layered selenide, electrochemical energy storage, electrocatalyst

doi: 10.1360/N972017-00129