

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20231214001

文章编号: 1672-9331(2024)02-0001-15

引用格式: 徐楠, 吴科翰, 苗秋实, 等. 金属硒化物负极材料在钠离子电池中的应用[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2024, 21(2): 1-15.

Citation: XU Nan, WU Kehan, MIAO Qiushi, et al. Application of metal selenide anode materials in sodium-ion batteries[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2024, 21(2): 1-15.

# 金属硒化物负极材料在钠离子电池中的应用

徐楠, 吴科翰, 苗秋实, 周晓明, 盛利志

(北华大学 木质材料科学与工程吉林省重点实验室, 吉林 吉林 132013)

**摘要:** 随着人们环境保护意识的日益增强和能源危机的不断加剧, 环保、可持续性的可再生能源已引起人们广泛的关注。钠与锂是同主族元素, 具有相似的物理、化学性质, 并且钠的自然储量丰富、价格低廉。因此钠离子电池(sodium-ion batteries, SIBs)得到了广泛关注, 已迅速发展成为锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)最有效的替代品。作为SIBs负极材料的金属硒化物( $MSe_x$ )比其他金属化合物表现出了更高的理论容量, 在SIBs中显示出良好的电化学性能。然而, 在电池充放电循环过程中,  $MSe_x$ 会出现体积变化巨大、结构粉碎、“穿梭效应”等一系列问题。这些问题都限制了 $MSe_x$ 在SIBs中的进一步发展与应用。该研究从储钠机制的角度出发, 对不同反应类型的 $MSe_x$ 负极材料在SIBs中的研究现状进行了综述, 详述了不同改性策略对其电化学性能的影响, 并对 $MSe_x$ 负极材料在SIBs中面临的挑战及其未来发展进行了总结与展望。

**关键词:** 金属硒化物; 储钠机制; 钠离子电池; 负极材料; 电化学性能

中图分类号: O646; TM241

文献标志码: A

## Application of metal selenide anode materials in sodium-ion batteries

XU Nan, WU Kehan, MIAO Qiushi, ZHOU Xiaoming, SHENG Lizhi

(Wood Material Science and Engineering Key Laboratory of Jilin Province, Beihua University, Jilin 132013, China)

**Abstract:** With the increasing awareness of environmental protection and the growing energy crisis, environmental protection, sustainability and renewable energy have received great attention. Sodium and lithium have similar physicochemical properties, and with abundant natural reserves and low prices, sodium-ion batteries (SIBs) have rapidly developed into the most effective alternative to lithium-ion batteries (LIBs). Metal selenides ( $MSe_x$ ) as anode materials for SIBs exhibit higher theoretical capacity than other metal compounds. However, a series of problems, such as huge volume changes during cycling, structural crushing, and the "shuttle effect" of multiple selenides, have limited the further application of metal selenides in SIBs. In this paper, the current research status of metal selenide anode materials with different reaction types in SIBs is reviewed from the perspective of sodium storage mechanism, and the effects of different modification strategies on their electrochemical performances are described in detail. Finally, the challenges and future development of metal selenide electrode materials in SIBs are summarized and prospected.

收稿日期: 2023-12-14; 修回日期: 2024-01-23; 接受日期: 2024-01-24

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20210101065JC), 国家级大学生创新创业训练项目(202210201001)

通信作者: 盛利志(1988—)(ORCID: 0000-0002-1010-6170), 男, 副教授, 主要从事无机功能材料、纳米材料、能源材料的可控制备及应用方面的研究。E-mail: shengli\_zhi@126.com

投稿网址: <http://csjgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home>

**Key words:** metal selenide; sodium storage mechanism; sodium-ion battery; anode material; electrochemical performance

**Foundation item:** Project (20210101065JC) supported by Jilin Science and Technology Development Program; Project (202210201001) supported by National Student Innovation and Entrepreneurship Training Project

**Corresponding author:** SHENG Lizhi (1988—) (ORCID: 0000-0002-1010-6170), male, associate professor, research interest: research on controllable preparation and application of inorganic functional materials, nanomaterials and energy materials. E-mail: shengli\_zhi@126.com

## 0 引言

钠离子电池(sodium-ion batteries, SIBs)因钠资源自然储备丰富,被认为是锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)的潜在替代品,代表了一种新兴的储能系统<sup>[1]</sup>。由于锂电池的成本相对较高且锂资源在自然界分布不均匀,故锂电池并不适用于大规模储能。SIBs具有与LIBs相似的工作机制。低成本、高效且安全性高的SIBs显示出潜在的研究价值<sup>[2]</sup>。但与LIBs相比,SIBs的循环稳定性和倍率性能较差,阻碍了SIBs的进一步广泛应用。因为Na离子的半径( $\text{Na}^+$ 为 $1.02 \text{ \AA}$ ,  $\text{Li}^+$ 为 $0.76 \text{ \AA}$ )和Na原子的摩尔质量(Na为 $22.99 \text{ g/mol}$ , Li为 $6.94 \text{ g/mol}$ )均大于Li的<sup>[3]</sup>,这影响了 $\text{Na}^+$ 在嵌入/脱出过程中的扩散和电极材料的结构稳定性<sup>[4]</sup>。因此,寻找高性能电极材料是开发SIBs的关键之一。

作为SIBs的核心部件之一,负极材料对电池的可逆容量、充放电循环稳定性及首次库仑效率等均有重要影响。负极材料的成本占据电池总成本的5%~15%。在电池充电过程中,负极材料充当了离子与电子的载体,起着能量储存与释放的作用。常见的SIBs负极材料有金属氧化物、金属硫化物、硬碳及其他碳负极材料。石墨是常用的LIBs负极材料,将锂插层到石墨中,可以形成稳定的二元石墨插层化合物,但其夹层间距与较大的 $\text{Na}^+$ 半径之间不匹配,因此该种材料不能作为SIBs的负极材料<sup>[5]</sup>。此外,大量研究者发现硬碳负极具有较长的循环寿命,但其初始库仑效率较低,因此硬碳负极也不能作为SIBs的负极材料<sup>[6-7]</sup>。金属氧化物和金属硫化物普遍表现出较高的理论容量,但较低的导电性能决定其最终也不能成为最理想的SIBs负极材料<sup>[8]</sup>。与这些材料相比,金属

硒化物因其独特的晶体结构和优异的电化学性能,更适用于 $\text{Na}^+$ 的存储。

针对金属硒化物在SIBs中的应用,大量研究人员对其结构、性质、合成及可能存在的问题和解决策略进行了分析。LI等<sup>[9]</sup>将金属硒化物分成3类,即过渡金属硒化物( $\text{TiSe}_2$ 、 $\text{VSe}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 及 $\text{WSe}_2$ 等)、主族金属硒化物( $\text{SnSe}_x$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ )和双金属硒化物,并对它们的电化学反应过程和材料性能进行了评价与综述。CHEN等<sup>[10]</sup>总结了金属硒化物的晶体、电子结构、合成和改性方法,分析了不同金属硒化物的区别及其在SIBs中的性能。尽管对金属硒化物电极材料的研究较多,但从储钠原理角度进行分类的研究鲜见。本文从储钠机制角度出发,将金属硒化物分为合金化反应与非合金化反应两类,提出金属硒化物负极材料在SIBs中面临的问题及相应的优化策略,进而详细地展开评价与综述。图1为两种反应类型的金属硒化物负极材料在SIBs中存在的问题及对应的解决策略。

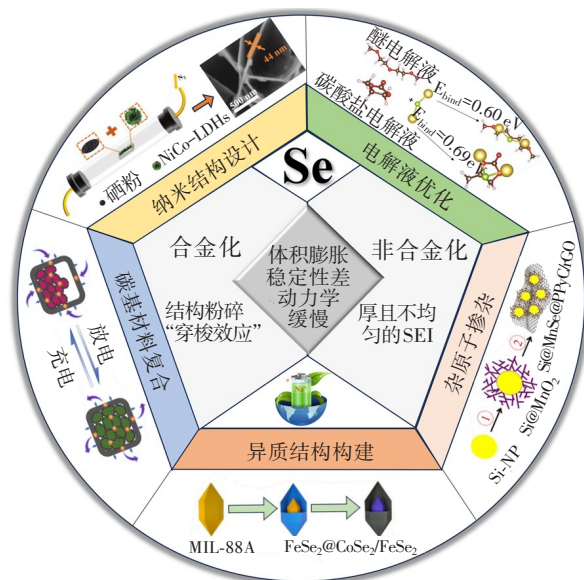


图1 SIBs中金属硒化物负极存在的问题和相应的优化策略

Fig. 1 The issues and the corresponding optimization strategies of the metal selenide-based anodes in SIBs

## 1 金属硒化物的基本性质

在经典的负极材料中,金属硒化物  $MSe_x$  ( $M$  代表  $Sn$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Fe$ 、 $Mo$  等) 因其独特的晶体结构和性质表现出优异的电化学性能。与  $O^{2-}$  和  $S^{2-}$  相比,  $Se^{2-}$  具有更大的半径 ( $O^{2-}$  为 66 pm,  $S^{2-}$  为 104 pm,  $Se^{2-}$  为 117 pm) 和更高的电子导率 ( $S^{2-}$  为  $5 \times 10^{-30}$  S/m,  $Se^{2-}$  为  $1 \times 10^{-5}$  S/m)<sup>[9]</sup>。金属硒化物中形成的  $M-Se$  键能比  $M-O$  和  $M-S$  的键能更弱, 可以提高硒化物发生转化反应的效率<sup>[11-14]</sup>。金属硒化物因其独特的层状结构被广泛用于负极材料。在金属硒化物中, 金属原子通过共价键与附近的两个硒原子连接, 形成了“三明治”结构 ( $Se-M-Se$ ), 且  $Se-M-Se$  层间存在范德华力。在  $Na^+$  嵌入过程中, 随着弱范德华力的破坏,  $Na^+$  可以轻松地嵌入夹层。因此, 层间距是影响  $Na^+$  嵌入过程的重要参数。为了推动金属硒化物负极材料的发展及其在大规模储能领域中的应用, 分析和研究金属硒化物的固有特性和电化学机理至关重要。

## 2 金属硒化物的合成方法

目前, 已广泛用于制备金属硒化物的合成方法有水热/溶剂热法、化学气相沉积法 (包括气相热解、气相硒化) 等<sup>[15-17]</sup>, 如图2所示。应根据对材

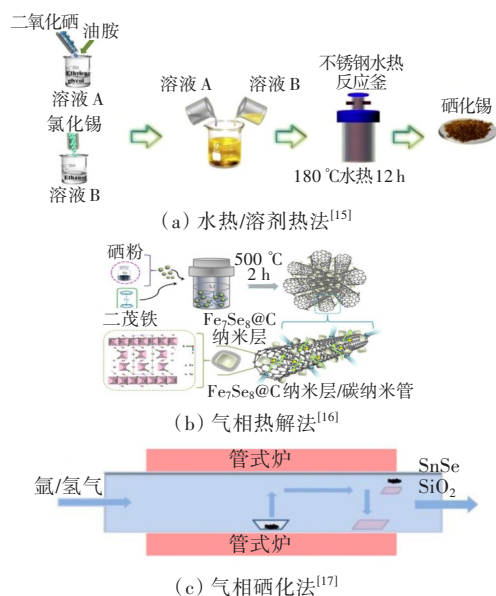


图2 金属硒化物的合成方法示意图<sup>[15-17]</sup>

Fig. 2 The schematic diagram of the synthesis method of metal selenide<sup>[15-17]</sup>

料结构、形貌、尺寸大小及性能的需求, 选择适当的合成方法, 制备金属硒化物负极材料。随着新能源的高速发展, 与之相匹配的新能源材料的快速发展显得尤为重要和关键<sup>[18]</sup>。

### 2.1 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法的制备流程是先将金属盐 (如  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ <sup>[19]</sup>、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ <sup>[20]</sup> 等) 和  $Se$  源 (如  $SeO_2$ <sup>[19]</sup>、 $Se$  粉<sup>[21]</sup> 和  $Na_2SeO_3$ <sup>[22]</sup> 等) 溶解在溶剂介质中, 再将该混合溶液倒入具有聚四氟乙烯衬里的密封钢容器中, 最后将其加热到特定温度并保持一段时间。通过控制混合物的比例、反应时间和温度, 根据反应介质的理化性质 (黏度、极性 etc), 可以较好地控制产物的形态、大小和相, 无须进行研磨与退火<sup>[23]</sup>。溶剂热法是水热过程的演变, 不同之处在于溶剂热法采用有机溶剂代替了水热法中的水。在溶剂热法中, 常见的溶剂主要有二甲基甲酰胺<sup>[24]</sup>、乙醇<sup>[25]</sup>、异丙醇和乙二醇等<sup>[26]</sup>。该工艺相对简单, 可以有效防止有毒物质的挥发, 也可以在封闭系统中制备对空气敏感的前驱体。越来越多的研究人员利用该方法的高选择性, 高效率地制备出了具备理想结构的金属硒化物。

### 2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积是利用含有薄膜元素的气相化合物或单质, 在衬底表面上进行化学反应并生成薄膜的方法。其基本流程是将金属化合物前驱体和  $Se$  源 (通常为  $Se$  粉) 按照最佳比例放入瓷舟, 再转移到管式炉中, 根据设定试验条件将其在  $Ar/H_2$  或  $N_2$  中高温煅烧一定时间, 最后获得高度结晶且形状符合要求的金属硒化物<sup>[27]</sup>。这种方法不仅可以保持前驱体的原始形态, 而且可在硒化过程中实现有机成分的碳改性, 制备出具有由异质结构和  $Se$  空位引发的协同效应的电极材料<sup>[28]</sup>。

## 3 金属硒化物的储钠机制

金属硒化物因其独特晶体结构可以储存大量  $Na^+$ , 但其在电池循环过程中的储钠机制受到晶体结构、截止电压和金属阳离子的影响<sup>[8]</sup>。根据金属阳离子的电化学活性, 将钠储存机制大致分为合金化和非合金化反应机制两种, 如图3所示。所有金属硒化物都具有插层反应和转化反应, 而插

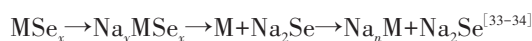


层过程提供的容量与晶体结构密切相关。由于层状金属硒化物的独特夹层晶体结构可储存更多  $\text{Na}^+$ , 因此层状金属硒化物比非层状金属硒化物具有更好的嵌入能力。金属硒化物实际的钠储存过程包含不同电压下的多个步骤, 而在这些步骤中都会形成各种中间体。

### 3.1 合金化反应机制

合金化反应的金属硒化物的理论容量往往大于非合金化反应金属硒化物的理论容量。但这些材料在钠化过程中会发生严重的体积膨胀或者收缩, 导致其发生结构坍塌和容量快速退化<sup>[29-31]</sup>。 $\text{SnSe}_2$  是会发生合金化反应的金属硒化物的典型代表。在钠储存机制中, 随着  $\text{Na}^+$  的嵌入,  $\text{SnSe}_2$  会先形成  $\text{Na}_x\text{SnSe}_2$ , 当电池持续放电后,  $\text{Sn}$  和  $\text{Na}_2\text{Se}$  的转化反应逐渐变强, 最终产生了  $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 。这表明  $\text{Sn}$  与  $\text{Na}^+$  之间的转化反应逐渐完成, 即发生了合金化反应<sup>[32]</sup>。典型合金化反应的金属硒化物的

一般钠化过程如下:



其中,  $\text{M}$  代表  $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ 。

### 3.2 非合金化反应机制

非合金化反应分为插层、转化两个反应阶段。随着电流密度的增加, 这类金属硒化物会先形成插层产物, 随后发生一系列转化反应。YI 等<sup>[35]</sup>研究了层状  $\text{VSe}_2$  的储钠过程, 发现在  $\text{Na}^+$  嵌入一段时间后, 层状材料成分为  $\text{VSe}_2$ 、 $\text{NaVSe}_2$  和  $\text{Na}_{0.6}\text{VSe}_2$ , 经分析这是由  $\text{VSe}_2$  的缓慢动力学特征造成的。ZHANG 等<sup>[36]</sup>通过各种表征技术研究了  $\text{CoSe}_2$  的储钠机制, 发现  $\text{Na}^+$  和  $\text{CoSe}_2$  之间的转化反应是由多个步骤构成的, 同样也发现在  $\text{Na}^+$  嵌入一段时间后, 反应物中出现了  $\text{CoSe}_2$ 。对于非合金化反应的金属硒化物, 完全的钠化产物是  $\text{Na}_2\text{Se}$  和金属颗粒。这类反应的可逆钠存储机制为  $\text{MSe}_x \rightleftharpoons \text{Na}_y\text{MSe}_x \rightleftharpoons \text{MSe} + \text{Na}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{M} + \text{Na}_2\text{Se}$ 。

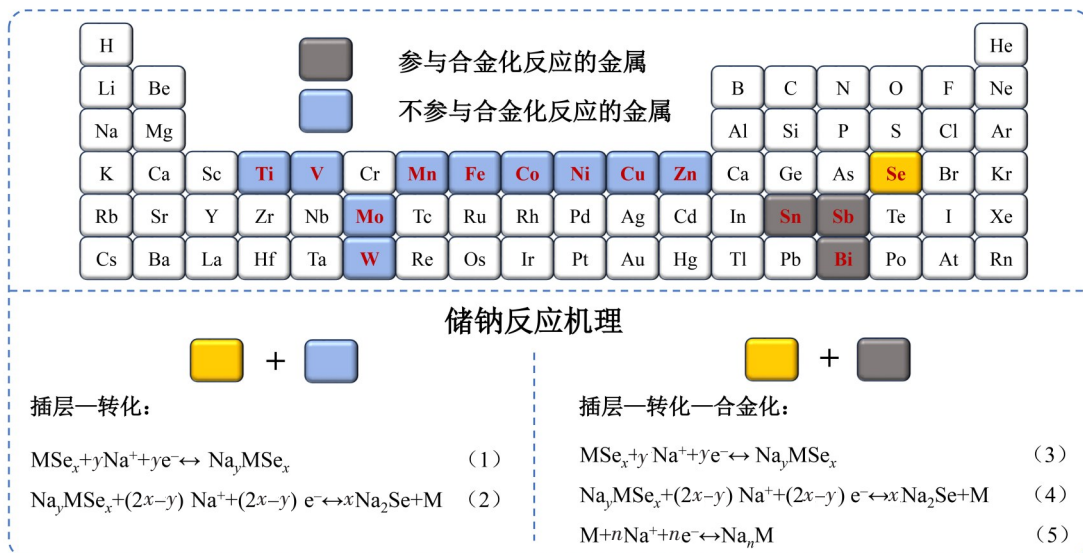


图3 金属硒化物的储钠机制

Fig. 3 Sodium storage mechanism of metal selenides

## 4 金属硒化物负极材料存在的问题

金属硒化物无论是在结构方面还是性能方面都脱颖而出, 成为 SIBs 负极材料中的“明星材料”。在 SIBs 负极材料中, 常见的金属硒化物负极材料大致分为合金型和非合金型两类, 其中非合金型又称作转化型负极材料<sup>[37]</sup>。合金型负极材料(通常为  $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$  和  $\text{P}$  基硒化物)具有理论容量大、氧化

还原电位低和导电性好的优点<sup>[38]</sup>。然而, 这类负极材料总是受到体积巨大变化的困扰, 导致活性材料被严重粉碎。在电池充、放电循环过程中, 多硒化物的“穿梭效应”会导致电池性能不佳, 并进一步导致 SIBs 出现寿命衰减<sup>[39]</sup>。转化型负极材料(通常为  $\text{FeSe}_2$ 、 $\text{CoSe}_2$ 、 $\text{Sn}_4\text{P}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  基硒化物)的体积变化通常比合金型负极材料的体积变化小, 表现出优异的综合性能<sup>[40-41]</sup>。但随着充、放电循环过程的进行, 转化型负极材料会形成厚且不均匀

的固体电解质界面,导致其在电化学性能方面表现较差<sup>[39]</sup>。

## 5 提高金属硒化物负极材料性能的策略

为了解决  $\text{MSe}_x$  负极材料存在的问题,研究人员采用了多种解决策略。对于合金型负极材料,常采用纳米结构设计、碳基材料复合和异质结构构建等方法;对于非合金型负极材料,常采用电解液优化的方法<sup>[28]</sup>。在解决这些问题时,一些合金型负极材料的优化策略也可以用在非合金型负极材料上,以提高电池性能。

### 5.1 纳米结构设计

纳米尺寸的材料能够提高电子和离子的扩散速度,也可以减小充、放电循环过程中负极材料的体积变化,从而提高负极材料的稳定性<sup>[42]</sup>。

从 Fick 定律可以看出,较短的扩散距离可以加速离子的扩散,进一步提高负极材料的电化学反应性能<sup>[43-44]</sup>。WEI 等<sup>[45]</sup>制备了一种均匀的、由  $\text{FeSe}_2$  纳米棒组成的、直径为 100~150 nm 的三维  $\text{FeSe}_2$  团簇,如图 4(a) 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)所示。由于其独特的三维结构, $\text{FeSe}_2$  表现出良好的倍率性能(在 35 A/g 的超高电流密度下,容量保持在 128 mAh/g),如图 4(b) 所示。同时由  $\text{FeSe}_2$  纳米棒组成的微团纳米花也因其独特的分级结构而表现出优异的钠储存性能,如图 4(c) 场发射扫描电子显微镜(FESEM)所示<sup>[46]</sup>。LIU 等<sup>[47]</sup>制备了一种厚度约为 100 nm 的  $\text{V}_2\text{Se}_9$  纳米片,如图 4(d) 扫描电子显微镜(SEM)所示。在 1 A/g 的电流密度下充、放电循环 500 次后,该纳米片的容量保持在 311 mAh/g 的水平。尽管目前已制备出的一些不同维度、不同形貌的金属硒化物

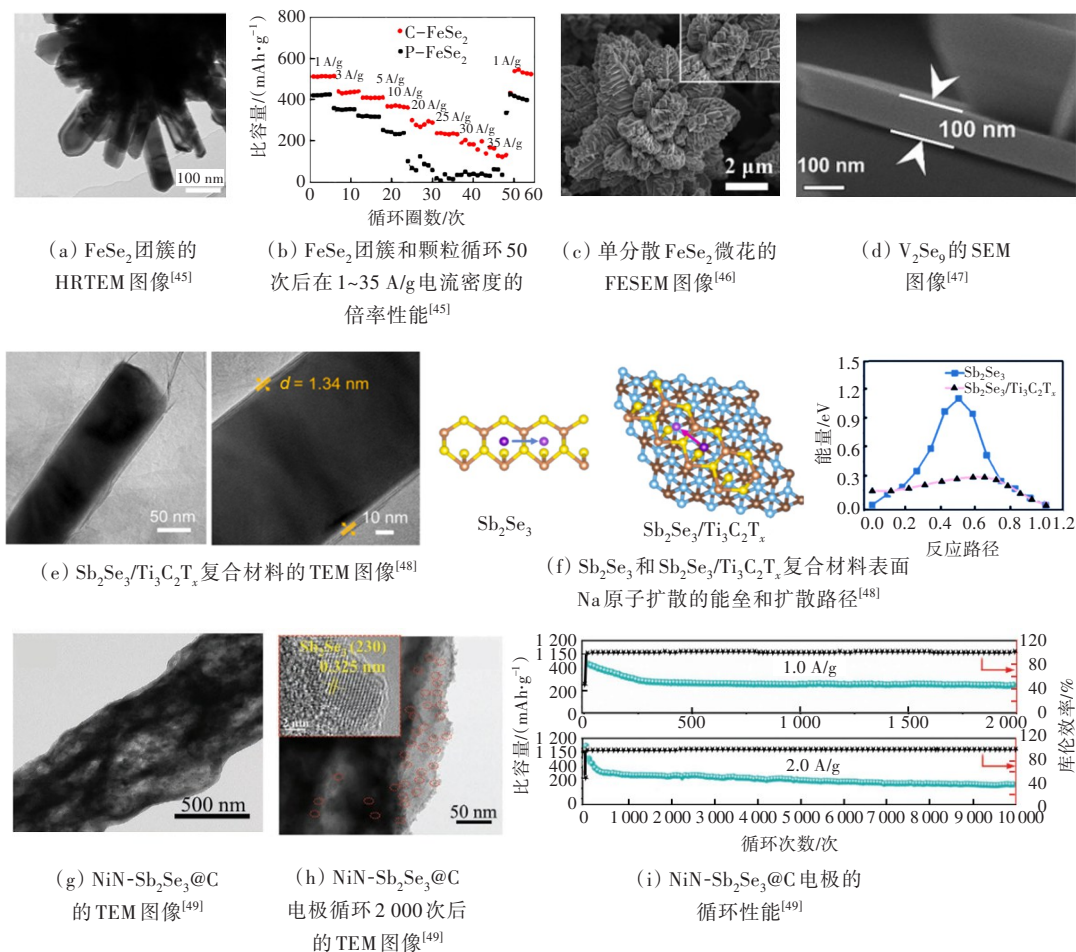


图 4 纳米结构电极材料的结构表征、扩散能垒及其电化学性能<sup>[45-49]</sup>

Fig. 4 Structural characterization, diffusion energy barriers and their electrochemical properties of nanostructured electrode materials<sup>[45-49]</sup>

负极材料也表现出了良好的电化学性能,但仍未很好地解决金属硒化物在充、放电循环过程中的体积变化问题及多硒化物“穿梭效应”导致的其在高电流密度下的结构粉碎等问题。因此,有研究人员提出将两种不同形貌的纳米尺寸材料通过协同作用形成具有独特结构的复合材料,以期在使材料获得良好电化学性能的前提下,有效解决金属硒化物的体积变化和结构坍塌等问题。

YANG 等<sup>[48]</sup>制备了由  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片包裹  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  纳米线的独特结构材料,发现 MXene(一类二维无机化合物)可阻碍  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  纳米线在钠化过程中的体积膨胀,如图 4(e) 透射电子显微镜(TEM)所示。与此同时, $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  纳米线可以减少  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片的重新堆积,提高电解液与活性物质的接触。与  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (1.11 eV) 相比, $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合纳米材料(0.29 eV)显示出更低的  $\text{Na}^+$  迁移能垒,如图 4(f) 所示。这表明  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  可改善  $\text{Na}^+$  的扩散动力学<sup>[49-50]</sup>。减小活性颗粒的尺寸可缓解  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的固有体积变化,形成电荷载流子的稳定传输网络。LI 等<sup>[51]</sup>将  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  作为纳米点,原位生长在零维金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)和一维聚丙烯腈纳米纤维(polyacrylonitrile nanofibers, PAN-NFs)的多孔碳框架中,形成独特纳米纤维结构,有效抑制了  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的巨大体积变化和团聚,如图 4(g)~4(h)所示。在高电流密度下,该种材料表现出了优秀的长期充、放电循环稳定性,如图 4(i)所示。纳米结构的金属硒化物电极材料具有更大的比表面积<sup>[52]</sup>,能提供更多的电化学反应活性位点。此外,纳米结构电极能够更好地适应  $\text{Na}^+$  的嵌入与脱出过程中的应力变化和晶格畸变,确保电极良好的结构稳定性,表现出良好的  $\text{Na}^+$  存储性能。

## 5.2 碳基材料复合

碳包覆是一种提高金属硒化物钠储存能力的有效而普遍的方法,如图 5(a)所示<sup>[53]</sup>。碳包覆层可以提高电极材料的电子导率,缓解材料体积的巨大变化,提高金属硒化物负极材料的电化学性能<sup>[54]</sup>。同时,这些碳基材料避免了金属硒化物和电解液之间的过度接触,减少了副反应,提高了库仑效率,抑制了多硒化物的“穿梭现象”。CHEN

等<sup>[55]</sup>通过简单的水热法、碳包覆和硒化工艺,成功地合成了氮掺杂碳(NC)的梭状硒化铁( $\text{Fe}_3\text{Se}_4$ ),如图 5(b)所示。 $\text{Fe}_3\text{Se}_4/\text{NC}$  具有较大的比表面积与高孔隙率,在 8 A/g 的高电流密度下仍显示出良好的电化学性能,如图 5(c)所示。该材料能使  $\text{Na}^+$  顺利地嵌入与脱出,其 NC 层增强了  $\text{Fe}_3\text{Se}_4$  电极材料的循环稳定性和导电性。此外,碳包覆的核壳结构还可以提高材料的本征导电性和结构完整性,并缓解循环过程中的材料体积变化。具有高导电性的氮掺杂双碳层的核壳结构纳米材料( $\text{FeSe}_2@\text{NDC}$ )在 SIBs 中表现出了优异的性能,如图 5(d)~5(e)所示。其中,连续的 NC 层和内部空隙可防止  $\text{FeSe}_2$  的团聚,加速离子与电子的传输,并减小钠化过程中的体积变化<sup>[56]</sup>。即使在 10 A/g 的电流密度下,该电极材料仍然可以保持 374.9 mAh/g 的高可逆容量,如图 5(f)所示。将金属硒化物与碳材料结合能有效缓解在电化学循环过程中材料体积膨胀导致的电极结构坍塌、活性材料粉碎和容量衰减等一系列问题,并能通过所设计的特殊结构提供更多的离子迁移通道。

三维多孔结构提供了更多相互连接的离子传输通道,可保证电解液和活性材料的充分接触并加速离子传输<sup>[57-59]</sup>。 $\text{CoSe}_2/\text{C}$  (C 为纳米片)阵列和碳纳米纤维(carbon nanofiber, CNF)组成复合材料  $\text{CNF}@\text{CoSe}_2/\text{C}$ ,如图 6(a)~6(b)所示。这表明多孔结构能提升钠离子储存能力。具有高比表面积与多孔结构的  $\text{CoSe}_2/\text{C}$  纳米片可以在充、放电循环过程中抑制  $\text{CoSe}_2$  的结构粉碎,从而显著改善结构的稳定性。CNF 可以限制纳米片的过度生长,可作为导电骨架。与二维  $\text{CoSe}_2/\text{C}$  相比, $\text{CNF}@\text{CoSe}_2/\text{C}$  复合材料可以提供更多的活性位点,加速  $\text{Na}^+$  的扩散速率,如图 6(c)恒电流间歇滴定技术(GITT)所示<sup>[60]</sup>。改变金属盐的用量也能有效控制  $\text{CoSe}_2$  纳米颗粒的负载量与粒径。LIU 等<sup>[61]</sup>设计的一种具有丰富孔径和高比表面积的三维结构电极材料( $\text{CoSe}_2@\text{NC}$ )可缩短离子传输通道,提高  $\text{Na}^+$  的反应速率。在 5 A/g 的电流密度下,由该材料制造的电池在充、放电循环 4 500 次后仍保持 300 mAh/g 的可逆容量,如图 6(d)所示。WANG 等<sup>[62]</sup>采用静电纺丝方法制备了  $\text{SnSe}_2/\text{NPC}$  (NPC 为氮掺杂多孔碳纤维)柔性薄膜,如图 6(e)所示,同时通过计算  $\text{Na}^+$  的扩散系数证明多孔碳纤维的引入促进了  $\text{Na}^+$



的迁移,削弱了电荷转移电阻,从而提高了电池的  
电化学性能,如图 6(f)所示。多孔纳米结构的设

计为  $\text{Na}^+$  提供了更多的扩散通道,缩短了离子和电  
子的传输路径,从而提高了电池的  $\text{Na}^+$  储存能力。

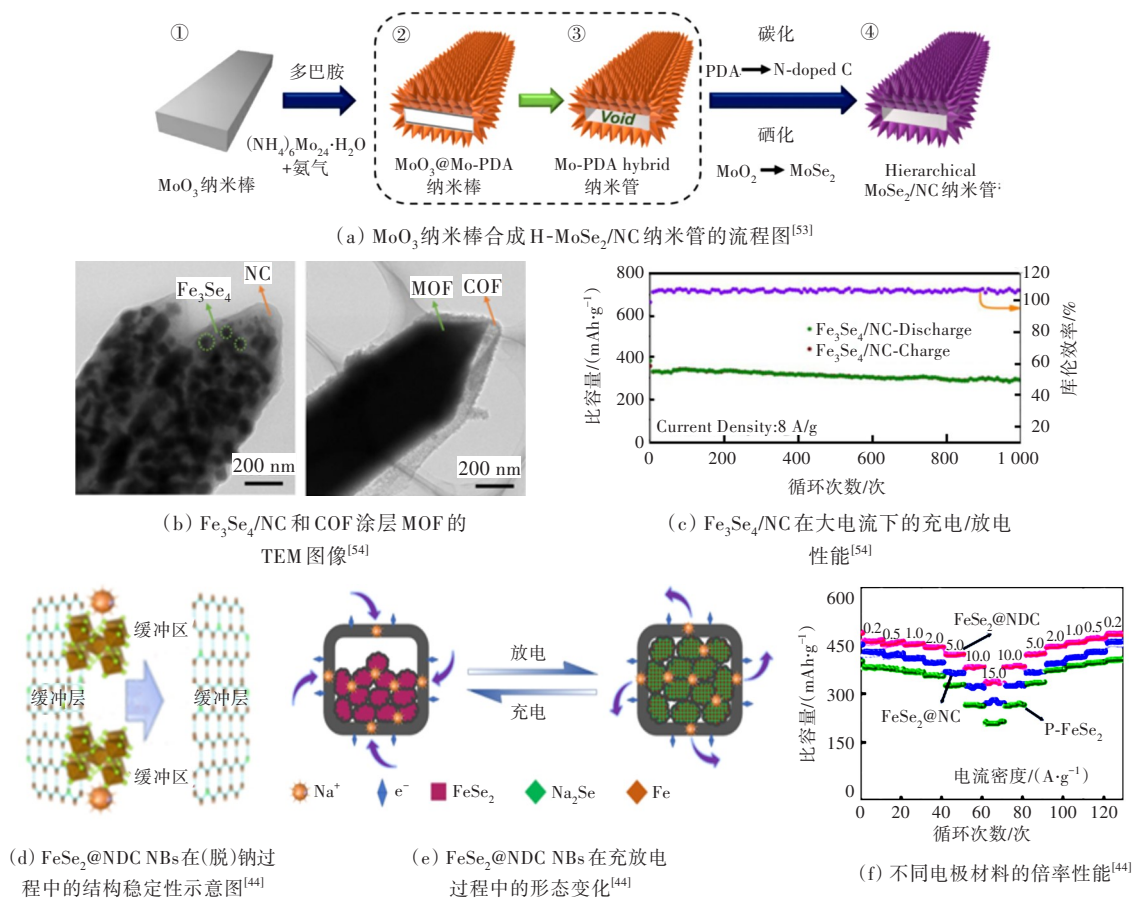


图 5 碳基材料的合成流程、结构表征及其电化学性能<sup>[44,53-54]</sup>

Fig. 5 Synthesis process, structural characterization and electrochemical properties of carbon-based materials<sup>[44,53-54]</sup>

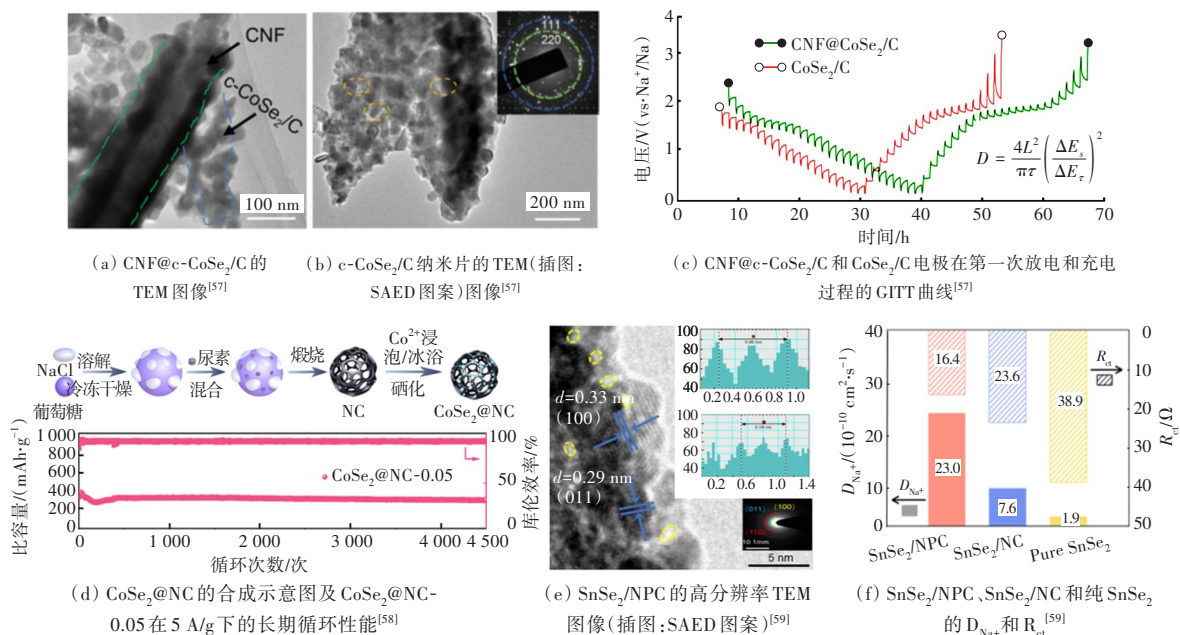


图 6 多孔电极材料的合成流程、结构表征及其电化学性能<sup>[57-59]</sup>

图 6 Synthesis process, structural characterization and electrochemical properties of porous electrode materials<sup>[57-59]</sup>

### 5.3 异质结构构建

异质界面是在单金属硒化物中引入新的金属元素形成的。异质界面不仅可提供大量的晶格畸变与缺陷,也有利于提高金属硒化物局部的离子或电子的电导率,改善反应动力学。密度泛函理论证明了 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}/\text{WSe}_2$ 异质结构和Se空位增强了电荷转移速率,提升了 $\text{Na}^+$ 吸附能力,如图7(a)所示。 $\text{Co}_{0.85}\text{Se}/\text{WSe}_2$ 作为SIBs负极材料表现出良好的倍率性能,其在20 A/g的电流密度下的最低比容量为339.6 mAh/g,如图7(b)所示<sup>[63]</sup>。在此材料中,Se空位有效增强了对 $\text{Na}^+$ 的吸附能力,并为 $\text{Na}^+$ 的储存提供额外的活性位点。XIAO等<sup>[2]</sup>也利用Se空位和异质结构的协同作用来改善 $\text{Na}^+$ 的扩散动力学过程,提高电极的结构稳定性,如图7(c)~

7(d)所示。 $\text{ZnSe}$ 与 $\text{CoSe}_2$ 组成的异质界面可提高材料的电导率,加速离子扩散,如图7(e)所示。从图7(e)可以看出,具有Se空位的 $\text{ZnSe}/\text{CoSe}_2$ 异质结构可以有效降低 $\text{Na}^+$ 的扩散势垒,加快电荷转移效率,提高 $\text{Na}^+$ 的吸附能力并提供丰富的活性位点。在全电池中, $\text{MoSe}_2/\text{Cu}_2\text{Se}_x$ 的异质结构在1 A/g电流密度下充、放电循环160次后,仍显示出364.2 mAh/g的大容量,如图7(f)所示<sup>[64]</sup>。此外,由同种金属与不同阴离子组成的异质结构在SIBs中也表现出优异的性能。WANG等<sup>[65]</sup>对异质结构界面的放电产物进行了研究,发现 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{Se}$ 具有较低的 $\text{Na}^+$ 扩散势垒(0.39 eV),制备了一种 $\text{SnS}-\text{SnSe}_2@3\text{DC}$ 异质结构,如图7(g)所示。该材料在0.1 A/g的电流密度下表现出了1 131.3 mAh/g的

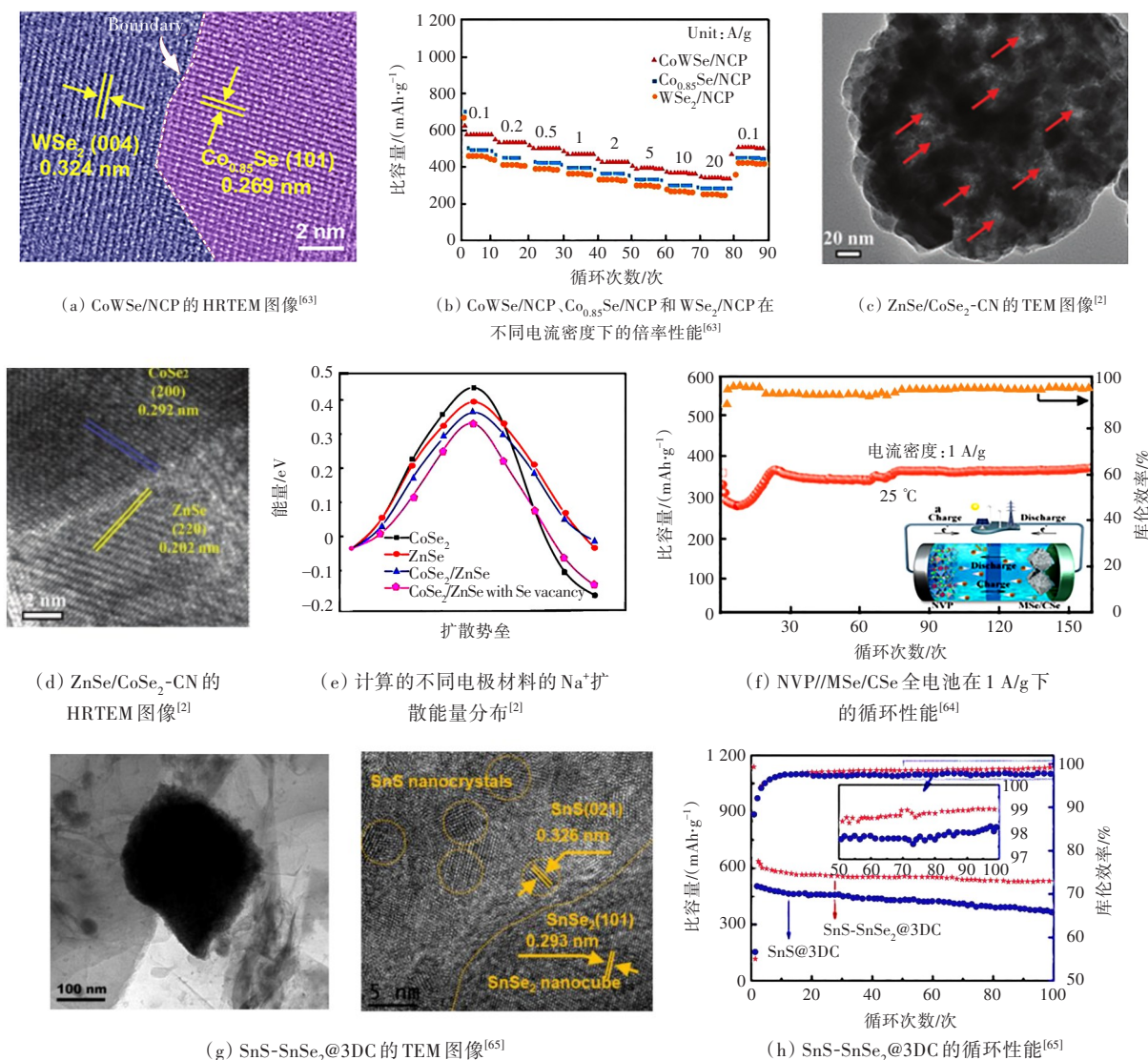


图7 异质结构电极材料的结构表征及其电化学性能<sup>[2,63,64-65]</sup>

Fig. 7 Structural characterization of heterostructured electrode materials and their electrochemical properties<sup>[63,2,64-65]</sup>



初始放电容量。同时,其独特的异质界面为 $\text{Na}^+$ 提供了良好扩散通道,表现出优异的充、放电循环稳定性(在 $0.1\text{ A/g}$ 的电流密度下充、放电循环100次后,其容量仍可达 $580\text{ mAh/g}$ ),如图7(h)所示。异质界面有利于提高金属硒化物的局部离子/电子电导率和改善反应动力学过程<sup>[66-67]</sup>。构建异质结构已成为提高SIBs负极材料电化学性能的常用策略之一。

#### 5.4 杂原子掺杂

杂原子掺杂是将一些杂原子(如N、B、S、Si和P等)引入材料的晶格中<sup>[68]</sup>。目前,该方法已成为提高金属硒化物性能的有效途径之一。在金属硒化物中引入杂原子可以显著改善离子传输和电荷转移,并能产生更多的活性位点来吸附 $\text{Na}^+$ 。MA等<sup>[69]</sup>制备了一种新型的硅掺杂硒化锰碳复合材料 $\text{Si@MnSe@PPyC/rGO}$ ,如图8(a)所示。该材料采用MnSe和PPyC组成的双壳作为保护层,具有良好的导电网络等优势。该材料在 $2\text{ A/g}$ 电流密度下,

充、放电循环500次后,仍然可以保持 $226.4\text{ mAh/g}$ 的容量。该材料在充、放电循环100次后,仅有MnSe纳米片发生了电化学熔融,形成了半径为几十纳米的纳米球,但材料本身却始终保持了结构的完整性,表现出了优异的充、放电循环稳定性,如图8(b)所示。同样地,SHI等<sup>[70]</sup>通过自模板和原位同步硒化/硫化策略成功合成了一种花状纳米微球( $\text{MoS}_{0.74}\text{Se}_{1.26}/\text{NC}$ ),如图8(c)~8(d)所示。在 $\text{MoSe}_2$ 晶体结构中引入S元素可以增强电子和离子的传输,提高 $\text{MoSe}_2$ 储存 $\text{Na}^+$ 的能力。同时,由聚多巴胺提供的碳有利于提高材料导电性。这种刚性纳米微球结构可有效防止 $\text{MoS}_{0.74}\text{Se}_{1.26}$ 纳米片的堆积。该材料表现出优异的长期充、放电循环稳定性,如图8(e)所示。杂原子掺杂可以扩大层间距离,提供更多活性位点,提高电子电导率<sup>[71]</sup>。

表1总结了不同金属硒化物负极材料在 $\text{Na}^+$ 电池中的电化学性能,其中包含在不同改性策略下制备的电极材料。

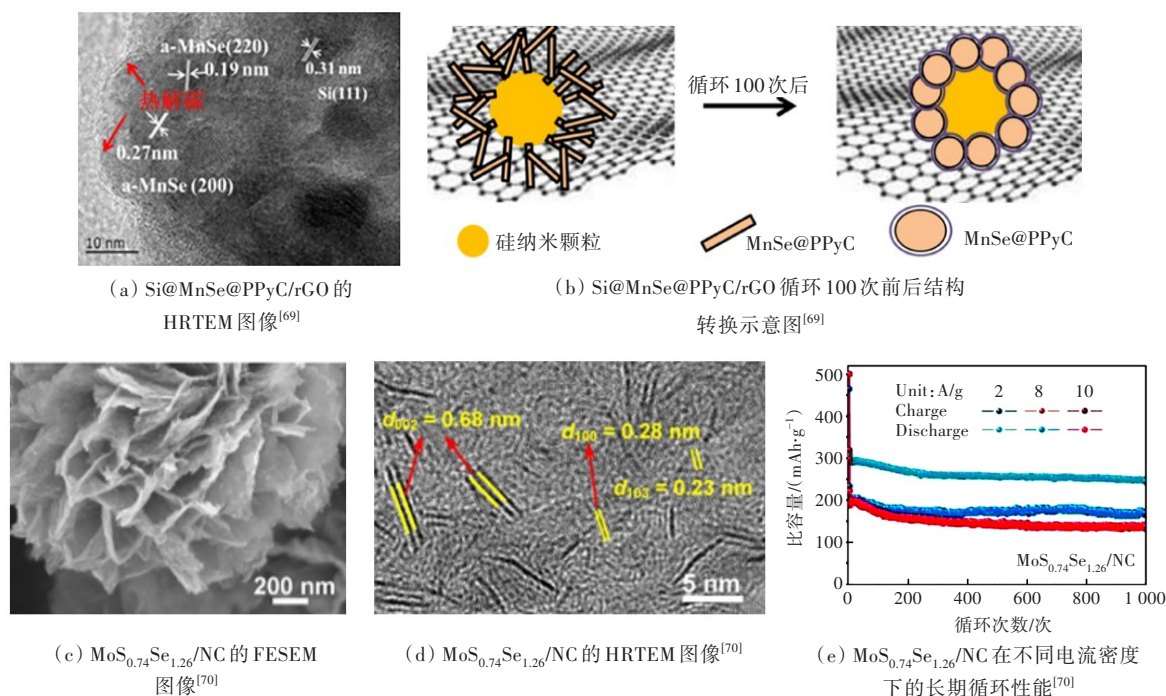


图8 杂原子掺杂电极材料的结构表征及其电化学性能<sup>[69-70]</sup>

Fig. 8 Structural characterization of heteroatom-doped electrode materials and their electrochemical properties<sup>[69-70]</sup>

#### 5.5 电解液优化

电解液作为电池的重要组成部分,在反应能垒、界面特性和离子传输等方面发挥着重要作用,对电池的循环稳定性、倍率性能和安全性能等产生重要的影响。SIBs中常用的电解液主要有碳酸

二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸亚乙酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)、碳酸甲乙酯(methyl ethylcarbonate, EMC)和碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)等基于碳酸酯的电解液<sup>[72]</sup>。这类碳酸酯基电解液具

有盐溶解性高、挥发性低、离子传输快、高压稳定性好等优点。但其与金属硒化物的循环中间产物也具有相对较高的溶解度,这可能会导致不必要的副反应,加剧电解液的消耗,进而导致材料电化学性能变差<sup>[72]</sup>。

醚基电解液不仅有助于形成稳定的固体电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)膜,而且在电极表面表现出更好的润湿性,促进离子转移,降低反应能垒,稳定电极材料。XU等<sup>[73]</sup>证明了 $\text{CoSe}_2$ @CNTs-MXene在醚基电解液中的库伦效率(99.8%)远高于在碳酸酯基电解液中的库伦效率(54.2%),如图9(a)所示。通过计算 $\text{Na}_2\text{Se}$ 分别与二甘醇二甲醚(diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME)、PC两种电解液间的结合能,发现在 $\text{Na}_2\text{Se}$ 与PC之间存在更强的相互作用,而这种相互作用促使大量的 $\text{Na}_2\text{Se}$ 溶解在电解液中,导致材料的初始库仑效率低,容量损失严重,如图9(b)所

示。有研究人员分析了 $\text{NaPF}_6$ 在二甲醚(dimethyl ether, DGM)和EC/DEC两种电解液中循环后对SEI膜形成效果的影响。其中,在DGM电解液中的 $\text{CoSe}_2$ 的表面存在厚度为2~10 nm的超薄SEI膜,而在EC/DEC电解液中,SEI膜厚度增加到13.79 nm,如图9(c)所示<sup>[74-75]</sup>。这归因于碳酸酯基电解液中电解质的分解使得在SEI膜中存在着 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 纳米晶体<sup>[76]</sup>。理论计算结果表明,硒化物会与EC和DEC发生自发反应,而不会与醚基电解液发生自发反应。这也再次证明金属硒化物在碳酸酯基电解液中的性能较差,如图9(d)所示<sup>[77]</sup>。在电池的充、放电循环过程中,有机分子的氧化/还原的可逆性是电池实现充、放电循环长寿命的重要因素<sup>[78]</sup>。因此,选择醚基电解液代替碳酸酯基电解液可最大限度地减少电极的副反应,实现更高的库仑效率与更好的循环稳定性。

表1 不同金属硒化物负极材料的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of different metal selenide anode materials

改性策略	材料名称	第一次循环			循环性能			倍率性能		参考文献
		放电容量/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	库伦效率/%	电流密度/ ( $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ )	可逆容量/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	循环圈数/次	电流密度/ ( $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ )	可逆容量/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	电流密度/ ( $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
纳米结构设计	$\text{FeSe}_2$	514.6	97.4	1.00	515.0	400	1.0	128.0	35.0	[45]
	$\text{V}_2\text{Se}_9$	1 299.0	—	0.05	311.0	500	1.0	228.0	2.0	[47]
	$\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	656.4	87.1	0.10	304.1	100	0.1	369.4	5.0	[48]
	$\text{NiN-Sb}_2\text{Se}_3@\text{C}$	949.6	54.7	0.10	218.6	2 000	1.0	309.1	1.0	[51]
碳基材料复合	$\text{Fe}_3\text{Se}_4/\text{NC}$	478.4	89.0	0.20	290.8	1 000	8.0	333.5	12.0	[55]
	$\text{FeSe}_2@\text{NDC}$	519.4	92.1	0.20	403.3	2 000	5.0	374.9	10.0	[44]
	$\text{CNF}@\text{CoSe}_2/\text{C}$	711.5	—	0.10	268.3	100	1.0	266.5	5.0	[60]
	$\text{CoSe}_2@\text{NC}$	457.3	89.2	0.10	300.0	4 500	5.0	281.0	5.0	[61]
	$\text{SnSe}_2/\text{NPC}$	416.0	99.0	0.10	181.0	800	1.0	157.0	5.0	[62]
异质结构构建	$\text{Co}_{0.85}\text{Se}/\text{WSe}_2$	824.2	66.2	0.10	505.2	100	0.1	339.6	20.0	[63]
	$\text{ZnSe}/\text{CoSe}$	547.1	97.7	0.50	535.6	1 000	1.0	362.1	20.0	[2]
	$\text{MoSe}_2/\text{Cu}_2\text{Se}_x$	479.8	87.7	0.20	383.0	1 000	5.0	337.5	10.0	[64]
	$\text{SnS-SnSe}_2@3\text{DC}$	1 131.3	99.0	0.10	580.0	100	0.1	267.0	10.0	[65]
	$\text{SnSe}_2/\text{ZnSe}@PDA$	621.3	71.6	0.10	616.0	1 000	1.0	253.3	4.0	[79]
	$\text{ZnSe-Fe}_3\text{Se}_4@\text{NC}$	906.0	66.8	0.20	368.0	60	0.1	230.2	1.6	[80]
	$\text{H-CoSe}_2/\text{ZnSe}@NC$	598.6	71.7	0.50	231.5	3 000	10.0	244.8	10.0	[81]
	$\text{SnSe}_2/\text{CoSe}_2@\text{C}$	458.7	—	0.10	304.0	500	2.0	371.0	5.0	[82]
杂原子掺杂	$\text{Si}@\text{MnSe}@\text{PPyC}/\text{rGO}$	204.5	88.0	0.10	226.4	500	2.0	226.4	2.0	[69]
	$\text{MoS}_{0.74}\text{Se}_{1.26}/\text{NC}$	541.7	—	1.00	278.0	800	1.0	196.0	15.0	[70]
	$\text{V}_{\text{Se}}-\text{Fe}_3\text{Se}_4\text{-S}_x/\text{FeSe}_{2-x}\text{S}_x@\text{NSC}@\text{rGO}$	882.2	73.5	0.50	319.8	500	3.0	377.5	5.0	[83]
	$\text{Fe}_{0.08}\text{Co}_{0.92}\text{Se}_2$	679.8	—	1.00	397.0	1 000	4.0	435.1	4.0	[84]

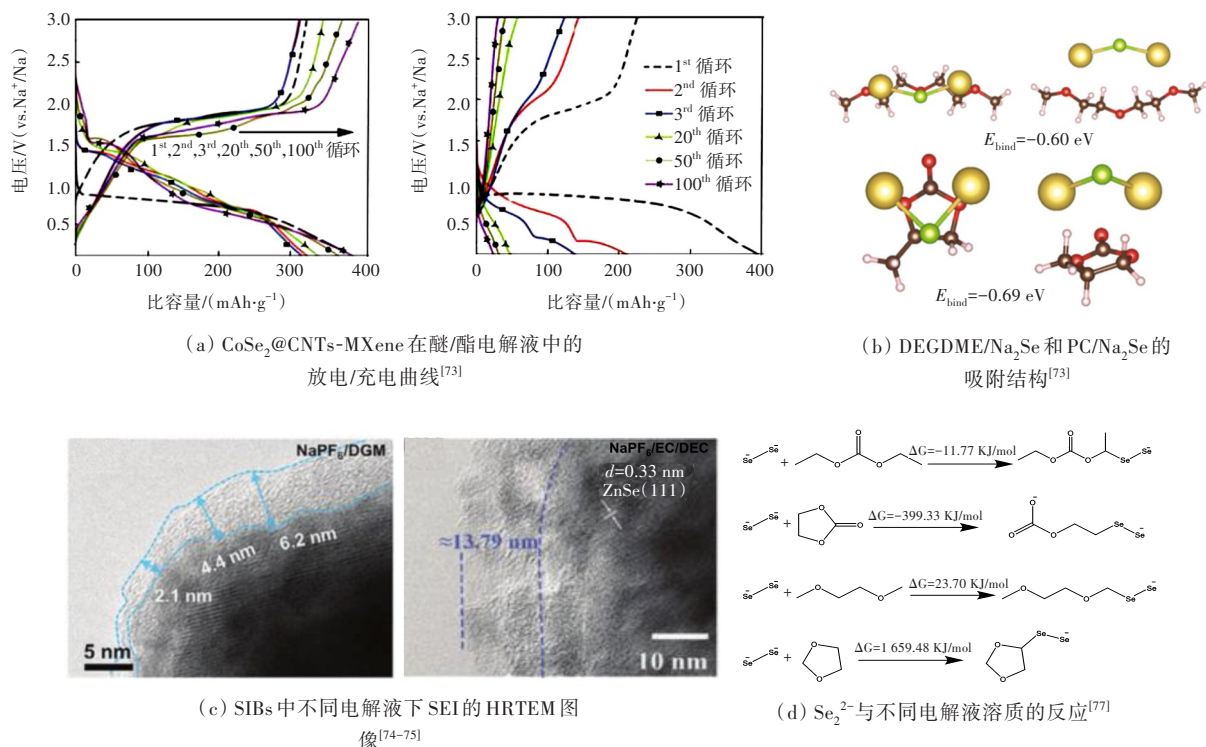


图9 不同电解液中电极材料的结构表征、电化学性能,  $\text{Na}_2\text{Se}$  的吸附结构以及  $\text{Se}_2^{2-}$  的不同反应<sup>[73-75,77]</sup>

Fig. 9 Structural characterization and electrochemical performance of electrode materials in different electrolytes, adsorption structure of  $\text{Na}_2\text{Se}$  and different reactions of  $\text{Se}_2^{2-}$  <sup>[73-75, 77]</sup>

## 6 结论与展望

由于钠资源储备丰富、成本低廉, SIBs 在大规模储能领域中可以满足先进储能技术的要求, 甚至存在代替 LIBs 的可能性。作为电池内部的关键部件之一, 负极材料在电池循环中发挥的作用不容小觑。负极材料的结构和性能将会直接影响电池的循环稳定性和倍率性能等关键性能。本文对应用在高性能 SIBs 负极材料的金属硒化物进行了综述。首先, 简述了金属硒化物的基本性质; 其次, 介绍了常用的金属硒化物合成方法; 再次, 阐述了金属硒化物的储钠机制, 从金属硒化物的储钠反应机理角度进行分析, 将其分为合金型和非合金型两类; 最后, 由于金属硒化物在 SIBs 循环过程中产生许多问题, 如体积变化、结构粉碎和电化学稳定性较差等, 影响电池性能。因此, 本文详述了一些有效解决金属硒化物负极材料常见问题的策略, 如纳米结构设计、碳基材料复合、电解液优化、异质结构构建和杂原子掺杂等。

即使各种优化策略可有效解决金属硒化物负

极材料存在的问题, 但为使其在 SIBs 领域中得到进一步应用, 仍需注意以下几点:

1) 纳米结构设计和碳基材料复合是解决材料体积变化问题和提高金属硒化物电化学性能的最常用方法。但目前仍然迫切需要探索出新型高容量的导电材料, 以更好解决电池容量低与体积变化等问题, 同时材料也要满足资源储存丰富与环境友好的要求。

2) 因大多数金属硒化物在  $\text{Na}^+$  嵌入/脱出过程中发生一系列相变, 故应更深入地了解材料的量子力学和原子模型, 同时辅以理论计算来阐明反应机理和研发出新的金属硒化物负极材料。

3) 在材料制备方面, 加深对金属硒化物性质的研究, 探索出更多提高电池性能的结构、尺寸和满足特殊形貌要求的方法。

4) 关于金属硒化物在全电池系统中性能的研究仍然较少, 为进一步评估金属硒化物在实际应用中的潜力, 需要组装更多以金属硒化物为负极材料的全电池, 进一步研究电极材料结构与电池性能的关系。



## [参考文献]

- [1] LI Y Q, ZHOU Q, WENG S T, et al. Interfacial engineering to achieve an energy density of over 200 Wh·kg<sup>-1</sup> in sodium batteries[J]. *Nature Energy*, 2022, 7: 511–519. DOI: 10.1038/s41560-022-01033-6.
- [2] XIAO Y, MIAO Y, WAN S, et al. Synergistic engineering of Se vacancies and heterointerfaces in zinc-cobalt selenide anode for highly efficient Na-ion batteries[J]. *Small*, 2022, 18(28): e2202582. DOI: 10.1002/smll.202202582.
- [3] USISKIN R, LU Y X, POPOVIC J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6: 1020–1035. DOI: 10.1038/s41578-021-00324-w.
- [4] NI Q, BAI Y, WU F, et al. Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Science*, 2017, 4 (3): 1600275. DOI: 10.1002/advs.201600275.
- [5] LIU Q, XU R G, MU D B, et al. Progress in electrolyte and interface of hard carbon and graphite anode for sodium-ion battery[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(3): 458–479. DOI: 10.1002/cey2.120.
- [6] ZHANG H M, MING H, ZHANG W F, et al. Coupled carbonization strategy toward advanced hard carbon for high-energy sodium-ion battery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(28): 23766–23774. DOI: 10.1021/acsami.7b05687.
- [7] XIAO B W, ROJO T, LI X L. Hard carbon as sodium-ion battery anodes: progress and challenges [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12 (1): 133–144. DOI: 10.1002/cssc.201801879.
- [8] HAO Z Q, SHI X Y, YANG Z, et al. Developing high-performance metal selenides for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(51): 2208093. DOI: 10.1002/adfm.202208093.
- [9] LI J, ZHANG W, ZHENG W. Metal selenides find plenty of space in architecting advanced sodium/potassium ion batteries [J]. *Small*, 2024, 20 (4): e2305021. DOI: 10.1002/smll.202305021.
- [10] CHEN D L, ZHAO Z Y, CHEN G L, et al. Metal selenides for energy storage and conversion: a comprehensive review [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 479: 214984. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214984.
- [11] LIU Y H, XU Y F, HAN Y, et al. Facile synthesis of SnSe<sub>2</sub> nanoparticles supported on graphite nanosheets for improved sodium storage and hydrogen evolution [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436: 226860. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226860.
- [12] JO M S, LEE J S, JEONG S Y, et al. Golden bristlegrass-like hierarchical graphene nanofibers entangled with N-doped CNTs containing CoSe<sub>2</sub> nanocrystals at each node as anodes for high-rate sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2020, 16 (38): e2003391. DOI: 10.1002/smll.202003391.
- [13] ZHANG Z A, SHI X D, YANG X, et al. Nanooctahedra particles assembled FeSe<sub>2</sub> microspheres embedded into sulfur-doped reduced graphene oxide sheets as a promising anode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (22): 13849–13856. DOI: 10.1021/acsami.5b12148.
- [14] KANG W P, WANG Y Y, CAO D W, et al. *In-situ* transformation into MoSe<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> heterogeneous nanostructures with enhanced electrochemical performance as anode material for sodium-ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 743: 410–418. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.037.
- [15] SHAJI N, SANTHOSHKUMAR P, KANG H S, et al. Tin selenide/N-doped carbon composite as a conversion and alloying type anode for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 154304. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154304.
- [16] WANG L N, ZHAO Y, LI Y, et al. Bottom-up gas phase construction of carbon coated Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> nanosheet/carbon nanotube hybrid as ultrastable anode material for sodium-ion half/full batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170810. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170810.
- [17] LU D L, YUE C, LUO S W, et al. Phase controllable synthesis of SnSe and SnSe<sub>2</sub> films with tunable photoresponse properties[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148615. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148615.
- [18] 樊青林, 田战武, 桂玉杰, 等. VRFB电解液制备方法及应用性能研究进展[J]. *中国铝业*, 2022, 46(1): 44–48. DOI: 10.13384/j.cnki.cmi.1006-2602.2022.01.009.
- FAN Qinglin, TIAN Zhanwu, GUI Yujie, et al. Research progress on preparation methods and application properties of VRFB electrolytes [J]. *China Molybdenum Industry*, 2022, 46 (1): 44–48. DOI: 10.13384/j.cnki.cmi.1006-2602.2022.01.009.
- [19] DHASADESS, THOMBARE J V, GAIKWAD R S, et al. Copper selenide nanorods grown at room temperature by electrodeposition [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 30: 48–55. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.09.021.
- [20] LIU C Y, MIAO L, WANG X Y, et al. Enhanced thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe by regulating the anisotropic crystal growth and Sn vacancy [J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27 (4): 047211. DOI: 10.1088/1674-1056/27/4/047211.
- [21] LI M Y, LIU Y, ZHANG Y, et al. Crystallographically textured SnSe nanomaterials produced from the liquid phase sintering of nanocrystals [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48 (11): 3641–3647. DOI: 10.1039/c8dt04414g.
- [22] SHI X L, ZHENG K, LIU W D, et al. Realizing high thermoelectric performance in n-type highly distorted Sb-doped SnSe microplates via tuning high electron

- concentration and inducing intensive crystal defects[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(21): 1800775. DOI: 10.1002/aenm.201800775.
- [23] GAO M R, XU Y F, JIANG J, et al. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2986–3017. DOI: 10.1039/c2cs35310e.
- [24] WU S, HU Q Z, CUI T, et al. One-pot synthesis of the flower-like  $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$  nanosheets as an anode material for long-life aqueous asymmetric supercapacitor [J]. *Synthetic Metals*, 2020, 268: 116499. DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116499.
- [25] LI Y, XU Y H, WANG Z H, et al. Stable carbon-selenium bonds for enhanced performance in *Tremella*-like 2D chalcogenide battery anode [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(23): 1800927. DOI: 10.1002/aenm.201800927.
- [26] WU Y H, ZHANG C L, ZHAO H P, et al. Recent advances in ferromagnetic metal sulfides and selenides as anodes for sodium- and potassium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(15): 9506–9534. DOI: 10.1039/D1TA00831E.
- [27] GONG Y T, LI Y, LI Y, et al. Metal selenides anode materials for sodium-ion batteries: synthesis, modification, and application[J]. *Small*, 2023, 19(4): e2206194. DOI: 10.1002/sml.202206194.
- [28] ALI Z, ZHANG T, ASIF M, et al. Transition metal chalcogenide anodes for sodium storage [J]. *Materials Today*, 2020, 35: 131–167. DOI: 10.1016/j.mattod.2019.11.008.
- [29] NAM K H, PARK C M. 2D layered  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ -based amorphous composite for high-performance Li- and Na-ion battery anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 433: 126639. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.05.047.
- [30] WANG Y Y, CAO D X, ZHANG K L, et al. Cation-exchange construction of  $\text{ZnSe/Sb}_2\text{Se}_3$  hollow microspheres coated by nitrogen-doped carbon with enhanced sodium-ion storage capability [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(34): 17915–17924. DOI: 10.1039/D0NR04665E.
- [31] YAN Z C, ZHAO L F, LIANG Y R, et al. Two-in-one shell configuration for bimetal selenides toward fast sodium storage within broadened voltage windows [J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(4): 586–597. DOI: 10.1002/cey2.197.
- [32] ZHANG F, XIA C, ZHU J J, et al.  $\text{SnSe}_2$  2D anodes for advanced sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(22): 1601188. DOI: 10.1002/aenm.201601188.
- [33] XIA L S, YANG Z D, TANG B, et al. Carbon nanofibers with embedded  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nanoparticles as highly reversible anodes for Na-ion batteries [J]. *Small*, 2021, 17(4): 2006016. DOI: 10.1002/sml.202006016.
- [34] LI D, ZHOU J S, CHEN X H, et al. Graphene-loaded  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ : a conversion-alloying-type anode material for ultrafast gravimetric and volumetric Na storage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(36): 30379–30387. DOI: 10.1021/acsami.8b09538.
- [35] YI Y H, DU X, ZHAO Z P, et al. Coupling of metallic  $\text{VSe}_2$  and conductive polypyrrole for boosted sodium-ion storage by reinforced conductivity within and outside [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 7772–7782. DOI: 10.1021/acsnano.2c00169.
- [36] ZHANG K, PARK M, ZHOU L M, et al. Urchin-like  $\text{CoSe}_2$  as a high-performance anode material for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(37): 6728–6735. DOI: 10.1002/adfm.201602608.
- [37] LI L, ZHENG Y, ZHANG S L, et al. Recent progress on sodium-ion batteries: potential high-performance anodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(9): 2310–2340. DOI: 10.1039/C8EE01023D.
- [38] WU X, LAN X X, HU R Z, et al. Tin-based anode materials for stable sodium storage: progress and perspective [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(7): 2106895. DOI: 10.1002/adma.202106895.
- [39] GUO S T, FENG Y Z, WANG L B, et al. Architectural engineering achieves high-performance alloying anodes for lithium and sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2021, 17(19): 2005248. DOI: 10.1002/sml.202005248.
- [40] WU C, DOU S X, YU Y. The state and challenges of anode materials based on conversion reactions for sodium storage [J]. *Small*, 2018, 14(22): e1703671. DOI: 10.1002/sml.201703671.
- [41] LI W J, CHOU S L, WANG J Z, et al.  $\text{Sn}_{4+x}\text{P}_3$ @amorphous Sn-P composites as anodes for sodium-ion batteries with low cost, high capacity, long life, and superior rate capability [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(24): 4037–4042. DOI: 10.1002/adma.201400794.
- [42] 李瑞, 何祥飞, 郭美卿, 等. 钠离子电池磷基聚阴离子型正极材料研究进展[J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 20(3): 14–31. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220913001.
- LI Rui, HE Xiangfei, GUO Meiqing, et al. Research progress of phosphorus-based polyanionic cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2023, 20(3): 14–31. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220913001.
- [43] XIE X Q, KRETSCHMER K, ZHANG J Q, et al.  $\text{Sn@CNT}$  nanopillars grown perpendicularly on carbon paper: a novel free-standing anode for sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 208–217. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.02.022.
- [44] FENG J, LUO S H, ZHAN Y, et al. Ingeniously designed yolk-shell-structured  $\text{FeSe}_2\text{@NDC}$  nanoboxes

- as an excellent long-life and high-rate anode for half/full Na-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13 (43): 51095–51106. DOI: 10.1021/acsami.1c16957.
- [45] WEI X J, TANG C J, AN Q Y, et al. FeSe<sub>2</sub> clusters with excellent cyclability and rate capability for sodium-ion batteries[J]. Nano Research, 2017, 10(9): 3202–3211. DOI: 10.1007/s12274-017-1537-z.
- [46] LI S K, ZHANG S S, LIU Z J, et al. Self-assembled monodisperse FeSe<sub>2</sub> microflowers as an advanced anode material for sodium-ion batteries [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2022, 6 (10): 2498–2502. DOI: 10.1039/D2SE00256F.
- [47] LIU L, XU S T, TANG F, et al. Controllable fabrication of vanadium selenium nanosheets for a high-performance Na-ion battery anode [J]. Chemical Communications, 2023, 59(76): 11365–11368. DOI: 10.1039/d3cc03289b.
- [48] YANG J, LI J B, LU J H, et al. Synergistically boosting reaction kinetics and suppressing polyselenide shuttle effect by Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> film anode in high-performance sodium-ion batteries [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 649: 234–244. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.06.110.
- [49] GUO X, ZHANG W X, ZHANG J Q, et al. Boosting sodium storage in two-dimensional phosphorene/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene nanoarchitectures with stable fluorinated interphase[J]. ACS Nano, 2020, 14(3): 3651–3659. DOI: 10.1021/acsnano.0c00177.
- [50] YANG J, LIU Z G, SHENG X X, et al. Tin nanoparticle *in situ* decorated on nitrogen-deficient carbon nitride with excellent sodium storage performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 624: 40–50. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.05.090.
- [51] LI Q H, ZHANG W, PENG J, et al. Nanodot-in-nanofiber structured carbon-confined Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> crystallites for fast and durable sodium storage [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(18): 2112776. DOI: 10.1002/adfm.202112776.
- [52] 王诗雨, 杜一辰, 牛帅, 等. MoO<sub>3</sub>催化材料研究进展[J]. 中国铝业, 2023, 47(5): 1–8. DOI: 10.13384/j.cnki.cmi.1006-2602.2023.05.001.
- WANG Shiyu, DU Yichen, NIU Shuai, et al. Recent development on MoO<sub>3</sub> catalytic material [J]. China Molybdenum Industry, 2023, 47 (5): 1–8. DOI: 10.13384/j.cnki.cmi.1006-2602.2023.05.001.
- [53] KIM J K, LIM K E, HWANG W J, et al. Hierarchical tubular-structured MoSe<sub>2</sub> nanosheets/N-doped carbon nanocomposite with enhanced sodium storage properties[J]. ChemSusChem, 2020, 13 (6): 1546–1555. DOI: 10.1002/cssc.201902798.
- [54] ZHAO Q, LU Y, CHEN J. Advanced organic electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7 (8): 1601792. DOI: 10.1002/aenm.201601792.
- [55] CHEN H Y, LIU Q M, CAO S Y. Carbon-coated iron selenide derived from double-framework as an advance anode for Na-ion battery [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 652: 619–626. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.07.126.
- [56] 朱文杰, 李瑾, 杨玉杰, 等. 碳化铬作为催化剂在全钒液流电池中的应用研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2022, 19(3): 20–30. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.002.
- ZHU Wenjie, LI Jin, YANG Yujie, et al. Application of chromium carbide as catalyst in all-vanadium redox flow battery [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2022, 19 (3): 20–30. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.002.
- [57] CHEN C J, ZHANG Y, LI Y J, et al. All-wood, low tortuosity, aqueous, biodegradable supercapacitors with ultra-high capacitance [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(2): 538–545. DOI: 10.1039/C6EE03716J.
- [58] SUN X, CAO D X, WANG Y, et al. All-solid-state Li-S batteries enhanced by interface stabilization and reaction kinetics promotion through 2D transition metal sulfides [J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9 (20): 2200539. DOI: 10.1002/admi.202200539.
- [59] SUN Xiao, LI Qiang, CAO Daxian, et al. High surface area N-doped carbon fibers with accessible reaction sites for all-solid-state lithium-sulfur batteries [J]. Small, 2021, 18 (6): 2105678. DOI: 10.1002/smll.202105678.
- [60] HU J Z, LIU W J, ZHENG J H, et al. Coral-like cobalt selenide/carbon nanosheet arrays attached on carbon nanofibers for high-rate sodium-ion storage [J]. Rare Metals, 2023, 42(3): 916–928. DOI: 10.1007/s12598-022-02146-3.
- [61] LIU H H, LI D, LIU H L, et al. CoSe<sub>2</sub> nanoparticles anchored on porous carbon network structure for efficient Na-ion storage [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 634: 864–873. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.12.103.
- [62] WANG C, SHENG L Z, JIANG M H, et al. Flexible SnSe<sub>2</sub>/N-doped porous carbon-fiber film as anode for high-energy-density and stable sodium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2023, 555: 232405. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.232405.
- [63] PEI Y R, ZHOU H Y, ZHAO M, et al. High-efficiency sodium storage of Co<sub>0.85</sub>Se/WSe<sub>2</sub> encapsulated in N-doped carbon polyhedron via vacancy and heterojunction engineering[J]. Carbon Energy, 2024, 6 (1): e374. DOI: 10.1002/cey2.374.
- [64] LIU X Z, ZHONG W T, DENG Q, et al. Se-deficient MoSe<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>Se<sub>x</sub> heterostructure for fast sodium storage [J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(16): 8532–8541. DOI: 10.1021/acsaem.3c01408.



- [65] WANG T S, LEGUT D, FAN Y C, et al. Building fast diffusion channel by constructing metal sulfide/metal selenide heterostructures for high-performance sodium-ion batteries anode [J]. *Nano Letters*, 2020, 20 (8): 6199–6205. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c02595.
- [66] FANG Y J, LUAN D Y, LOU X W D. Recent advances on mixed metal sulfides for advanced sodium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32 (42): e2002976. DOI: 10.1002/adma.202002976.
- [67] YUE L C, ZHAO H T, WU Z G, et al. Recent advances in electrospun one-dimensional carbon nanofiber structures/heterostructures as anode materials for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8 (23): 11493–11510. DOI: 10.1039/D0TA03963B.
- [68] YUAN Y, CHEN Z W, YU H X, et al. Heteroatom-doped carbon-based materials for lithium and sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 65–90. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.07.027.
- [69] MA C L, WANG Y H, SONG N J, et al. A core@double-shell structured silicon/flower-like manganese selenide/carbon composite as superior dual anode materials of Li/Na-ion batteries [J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46 (11): 15912–15925. DOI: 10.1002/er.8289.
- [70] SHI N X, XI B J, HUANG M, et al. One-step construction of  $\text{MoS}_{0.74}\text{Se}_{1.26}$ /N-doped carbon flower-like hierarchical microspheres with enhanced sodium storage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (47): 44342–44351. DOI: 10.1021/acsami.9b15769.
- [71] QIAO S Y, ZHOU Q W, MA M, et al. Advanced anode materials for rechargeable sodium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2023, 17 (12): 11220–11252. DOI: 10.1021/acsnano.3c02892.
- [72] LI Y, WU F, LI Y, et al. Ether-based electrolytes for sodium-ion batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51 (11): 4484–4536. DOI: 10.1039/D1CS00948F.
- [73] XU E Z, LI P C, QUAN J J, et al. Dimensional gradient structure of  $\text{CoSe}_2$ @CNTs-MXene anode assisted by ether for high-capacity, stable sodium storage [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13 (1): 40. DOI: 10.1007/s40820-020-00562-7.
- [74] XU X, LIU Y H, LUO X Y, et al. Revisit sodium-storage mechanism of metal selenides in ether-based electrolytes: Electrochemically-driven Cu permeation to the formation of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 40: 189–196. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.05.014.
- [75] LI X Y, HAN Z Y, YANG W H, et al. 3D ordered porous hybrid of  $\text{ZnSe}/\text{N}$ -doped carbon with anomalously high  $\text{Na}^+$  mobility and ultrathin solid electrolyte interphase for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (50): 2106194. DOI: 10.1002/adfm.202106194.
- [76] YUE X Y, WANG J J, PATIL A M, et al. A novel vanadium-mediated  $\text{MoS}_2$  with metallic behavior for sodium-ion batteries: achieving fast  $\text{Na}^+$  diffusion to enhance electrochemical kinetics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 128107. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128107.
- [77] LI H, JIANG J L, WANG F, et al. Facile synthesis of rod-like  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  and insight into its improved lithium-storage property [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10 (10): 2235–2241. DOI: 10.1002/cssc.201700317.
- [78] 钟芳芳, 颜云皓, 龚晶, 等. 水系有机液流电池中分子体系研究进展 [J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 20 (3): 52–68. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20221207001.
- ZHONG Fangfang, YAN Yunhao, GONG Jing, et al. Advances of redox-active molecules in aqueous organic redox flow batteries [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2023, 20 (3): 52–68. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20221207001.
- [79] LIU P, HAN J, ZHU K J, et al. Heterostructure  $\text{SnSe}_2/\text{ZnSe}@\text{PDA}$  nanobox for stable and highly efficient sodium-ion storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10 (24): 2000741. DOI: 10.1002/aenm.202000741.
- [80] ZHANG S Q, WANG Z H, HU X J, et al. Building Zn-Fe bimetal selenides heterostructures caged in nitrogen-doped carbon cubic for lithium and sodium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 863: 158329. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158329.
- [81] HUANG F, WANG L, QIN D C, et al. Constructing heterostructured bimetallic selenides on an N-doped carbon nanoframework as anodes for ultrastable Na-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14 (1): 1222–1232. DOI: 10.1021/acsami.1c21934.
- [82] ZHANG Y W, ZHONG W, TAN P P, et al. Heterogeneous interface design of bimetallic selenide nanoboxes enables stable sodium storage [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8 (22): 4796–4805. DOI: 10.1039/D1QI00962A.
- [83] WANG P, CHEN Y X, LIAO X Y, et al. Boosting the sodium storage performance of iron selenides by a synergetic effect of vacancy engineering and spatial confinement [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 655: 748–759. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.11.074.
- [84] WANG Y J, GUO S L, CHEN K Y, et al. Ultrathin  $2\text{D Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Se}_2$  nanosheets with enhanced sodium-ion storage performance induced by heteroatom doping effect [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 353: 136563. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136563.

(责任编辑:李脉;校对:赵冰 刘平;英文编辑:彭卓寅)