[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201806062

www.whxb.pku.edu.cn

Research Progress of Cathode Materials for Lithium-Selenium Batteries

CHEN Dong, YUE Xinyang, LI Xunlu, WU Xiaojing, ZHOU Yongning *

Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China.

Abstract: The global energy shortage has led to vigorous research for the development of new energy technologies in all countries to cope with the energy crisis and to meet the demand for green energy. In this regard, the development of new battery systems with high energy densities has become the current research hotspot. Lithium-sulfur battery is considered as a promising candidate due to its high energy density and low cost. However, it suffers from the insulating nature of sulfur and the shuttle effect of polysulfide, which hinder its practical application. Selenium (Se), as a congener element of sulfur, possesses electrochemical properties similar to sulfur. Lithium-selenium batteries have attracted considerable research attention due to the high electronic conductivity of selenium and high volumetric capacity. The conductivity of Se ($1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) is ~ 24 orders of magnitude higher than that of sulfur ($5 \times 10^{-28} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), providing much better electron transportation in cathode, leading to fast electrochemical reaction and high utilization of Se. Moreover, Se is compatible with cheap carbonate-based electrolytes, which could greatly reduce the cost. Lithium-selenium batteries also have much higher theoretical volumetric and gravimetric capacities ($3253 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively) than those of commercial lithium-ion batteries such as $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ and $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ systems. Volumetric capacity is a more important requirement than gravimetric capacity for a battery, especially for applications in electric vehicles and portable electronic devices, because they have limited space for accommodating batteries. Thus, research on lithium-selenium batteries with high volumetric capacities is of great significance for these volume-sensitive applications. However, the electrochemical performance of current lithium-selenium batteries is not satisfactory. Several key problems must be solved, including shuttle effect, electrolyte compatibility, volume change during cycling, capacity fading, and low coulombic efficiency. In recent years, widespread research has been conducted to address these problems and considerable progress has been made. This review summarizes the status of research on lithium-selenium batteries, and focuses on the recent progress in the research of selenium-carbon cathode materials. The advantages and disadvantages of lithium-selenium batteries are discussed in detail. The performance-structure relationship is analyzed from the perspective of different dimensional structures, including one-dimensional nanofibers and nanowires, two-dimensional nanosheets, composite films and scaffolds, three-dimensional hollow structures, solid structures, and freestanding structures (spheres, nanobelts, nanotubes, microcubes etc.). Other types of selenium-based cathodes, including metal selenides and heterocyclic selenium-sulfur (Se_xS_y), are also described. The compatible electrolytes and functional interlayers for lithium-selenium batteries are also discussed. The reaction mechanisms of lithium-selenium batteries and their relationship with various electrolytes are summarized. Finally, the future perspective of lithium-selenium batteries is proposed.

Key Words: Lithium-selenium battery; Cathode material; Selenium-carbon composite; Electrolyte; Shuttle effect

Received: June 28, 2018; Revised: August 6, 2018; Accepted: August 6, 2018; Published online: August 27, 2018.

*Corresponding author. Email: ynzhou@fudan.edu.cn; Tel.: +86-21-65642685.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51502039) and 1000 Youth Talents Plan, China (D1210005).

国家自然科学基金(51502039)和中央组织部青年千人计划(D1210005)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

锂硒电池正极材料的研究进展

陈东, 岳昕阳, 李瑋琿, 吴晓京, 周永宁*

复旦大学材料科学系, 上海 200433

摘要: 锂硒电池因其高体积比容量($3253 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$), 以及硒的高电导率($1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)等显著优点, 在体积受限的储能系统中具有潜在的应用价值。引起了国内外研究学者的广泛关注。但是, 目前锂硒电池的性能还不理想, 仍然存在许多科学问题亟待解决, 包括多硒化锂的穿梭效应, 电解液的适配性, 充放电过程中电极体积变化等。近年来, 研究工作者针对这些关键科学问题开展了许多研究和探索, 锂硒电池已成为储能领域的一个新的研究热点。本文综述了锂硒电池的研究现状, 着重介绍了硒-碳复合正极材料的研究进展, 论述了锂硒电池的优势及存在的问题, 系统分析了硒基正极材料结构和性能之间的关系, 总结了锂硒电池的反应机理及其与电解液的相关性, 最后展望了锂硒电池的未来发展方向。

关键词: 锂硒电池; 正极材料; 硒-碳复合; 电解液; 穿梭效应

中图分类号: O646

1 引言

全球能源紧缺使得世界各国都在大力发展新能源技术, 以应对能源危机并满足人们对绿色能源的需求¹⁻³。中国作为工业化大国, 对清洁能源技术的发展十分关注。“十一五”期间, 我国提出“节能和新能源汽车”战略, 新能源汽车的研发以及产业化受到了政府和市场的高度关注。目前国内外新能源汽车的动力电池普遍采用磷酸铁锂和三元过渡金属氧化物作为正极, 碳材料(如: 石墨等)作为负极, 其能量密度较低($\sim 200 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), 且安全性较差⁴。然而, 基于目前的正负极材料体系, 电池能量密度已接近理论极限, 很难再大幅度提高。因此, 开发新型高能量密度电极材料和电池体系已非常迫切。

在新型电池体系中, 锂硫电池凭借高理论比能量($2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)受到广泛关注, 被认为是最具潜力的下一代锂电池⁵⁻⁷。然而, 锂硫电池仍存在许多问题, 例如: 1) 硫作为活性物质导电性差, 导致硫的利用率不高; 2) 放电过程的中间产物多硫化物会出现严重的穿梭效应, 致使容量的快速衰减; 3) 正极材料嵌锂后体积膨胀会破坏电极结

构⁸⁻¹¹。这些问题使得锂硫电池至今无法实现商业化应用, 因此, 开发新的高能量电池体系仍是当下的研究热点。

硒是硫的同主族元素, 化学性质相似。虽然硒的原子量比硫大, 但单质硒的电子电导率($1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)比硫的电子电导率($5 \times 10^{-28} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)高 10^{24} 倍¹², 具有很好的导电性。因此, 单质硒与锂离子的反应活性和电子传导率与单质硫相比显著提高。另一方面, 相比于硫, 硒与碳酸酯类电解液的兼容性更好, 从而由放电过程所产生的多硫化物穿梭效应可得到明显改善^{13,14}, 因此锂硒电池相比于锂硫电池具有更好的循环性能和倍率性能。此外, 虽然锂硒电池的理论质量比容量($675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)比锂硫电池的理论质量比容量($1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)低, 但它具有较高的理论体积比容量($3253 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$), 该特性符合体积上受限的动力电池需求, 在新能源汽车领域具有潜在的应用价值¹⁵。

本文系统地综述了锂硒电池体系的研究现状, 着重介绍了硒-碳复合正极材料的研究进展。从一维、二维和三维结构的角度, 分析了硒基正极材料结构和性能之间的关系, 并深入探讨了锂硒电池的反应机理及其与电解液的相关性。

2 锂硒电池的反应机理和存在的问题

2.1 锂硒电池的反应机理

硒存在多种同素异形体: 晶体硒主要有灰三角晶硒(含 Se_n 螺旋链聚合物), 菱形硒(含 Se_6 分子)和三种深红色单斜晶型: α -Se、 β -Se、 γ -Se(含 Se_8 分子), 其中灰三角晶硒热稳定性最好。非晶硒主要有红色硒、玻璃状黑色硒和胶体硒¹⁶⁻¹⁸。在各种

周永宁, 复旦大学青年研究员, 出生于 1982 年。2010 年在复旦大学材料科学系获得博士学位; 2010-2011 年复旦大学化学系从事博士后研究; 2012-2015 年在美国布鲁克海文国家实验室任助理研究员; 2015 年回国加入复旦大学材料科学系, 任青年研究员。主要从事新型电池材料设计及机理研究。

形式中, 非晶硒比结晶硒更具活性, 因为前者具有“活性键”和更高的比表面积¹⁹。为了研究锂硒电池中非晶硒和晶体硒正极不同的化学(脱)锂化机制, Zhou等²⁰通过简便的高能球磨法制备了非晶硒(a-Se)纳米线, 晶体硒(c-Se)纳米线和晶体/非晶硒(c/a-Se)纳米线。在锂化过程中, a-Se纳米线中的硒螺旋链首先被还原成 Li_2Se_n ($n \geq 4$), 然后被还原成 Li_2Se_2 和 Li_2Se , 对于c-Se纳米线, 硒螺旋链被快速还原为 Li_2Se (图1a, b), 其原因是非晶态硒更具活性, 以及硒螺旋链间充分的静电力和范德华力使硒螺旋链中的共价键能减弱。

锂硒电池的充放电过程比较复杂, 其反应机理在醚类电解液和碳酸酯类电解液中表现出明显的差异。

对于醚类电解液, Cui等²¹通过同步辐射原位高能X射线衍射(XRD)和X射线吸收谱表征发现锂硒电池在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)溶于1,3-二氧戊环(DOL):1,2-二甲氧基乙烷(DME) (体积比1 : 1)的醚类电解液中的电化学反应是分步进行的, 如图1c所示, 在放电过程中, 硒先被还原成多硒化锂 Li_2Se_n ($n \geq 4$), 对应的放电电压平台为2.04 V, 而后, 多硒化锂被进一步还原成 Li_2Se_2 和 Li_2Se , 对应的放电电压平台为1.95 V。

在充电过程中, Li_2Se 先被氧化成 Li_2Se_n ($n \geq 4$), 然后再被氧化为单质Se。

对于碳酸酯类电解液, Abouimrane等²²制备了硒/多壁碳纳米管复合材料作为锂硒电池正极材料, 研究了其在 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 六氟磷酸锂(LiPF_6)溶于碳酸亚乙酯(EC):碳酸甲乙酯(EMC)(体积比3 : 7)的碳酸酯类电解液中的电化学行为和反应机理。如图1d所示, 在首次放电曲线上, 2 V附近有一个明显的放电平台, 研究发现该平台对应于一个单相转化反应, 即Se一步转化成为 Li_2Se , 并没有多硒化锂 Li_2Se_n 中间相的存在。因此在碳酸酯类电解液中, 由一步生成的 Li_2Se 不受中间产物的影响, 可有效改善电池的循环性能。此外他们使用碳酸酯电解液时发现, 硒会与羰基发生反应, 形成含Se—O键的物质且覆盖在电极表面, 会影响锂离子和电子的传导, 导致较大的电压极化现象, 使得锂硒电池充放电容量达不到理论容量值。相比之下, 在醚类电解液中不存在这个问题, 这使得锂硒电池在醚类电解液中的初始容量较高^{17,23}。

2.2 锂硒电池存在的问题

虽然锂硒电池由于其较高的体积能量密度在动力电池领域具有发展潜力, 但其仍然存在一些问题需要解决。首先, 类似于锂硫电池, 在充放

图1 (a) a-Se 和(b) c-Se NWs 在 Li-Se 电池中 0.1C 下的初始充放电曲线²⁰; 在(c)醚基电解液和(d)碳酸酯基电解液中 Li-Se 电池的首次充放电曲线^{21,22}

Fig. 1 Initial charge-discharge curves of the (a) a-Se and (b) c-Se NWs at 0.1C in Li-Se cell²⁰; Voltage profiles for Li-Se cell during the first discharge/charge in (c) an ether-based electrolyte and (d) a carbonate-based electrolyte^{21,22}.

电循环过程中, 锂硒电池同样也存在穿梭效应和显著的体积变化问题, 从而导致电池容量衰减快, 循环性能差, 库仑效率低; 其次, 块状硒材料活性较低, 只有约45%的利用率, 电化学反应有效界面小, 可逆容量低; 此外, 虽然硒的电子电导率远高于硫, 但锂离子在硒单质中的扩散速率较低, 使得电极的倍率性能较差¹⁹。

3 硒-碳复合正极材料

为解决锂硒电池中的这些问题, 典型的方法就是将具有纳米结构的碳材料作为单质硒的载体, 制备硒-碳复合电极。硒-碳复合电极具有比表面积大, 导电性好等优点, 且不同维数的复合电极能够封装大量的硒, 抑制多硒化物的溶解, 从而使锂硒电池具有优异的电化学性能。表1是近四年报道的典型硒-碳复合正极材料的电化学性能汇总。下面, 我们对这些硒碳复合正极材料按照其中碳材料的维数进行分类介绍。

表 1 近四年锂硒电池中典型的硒-碳复合正极材料的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of typical selenium-carbon composite cathode materials for lithium-selenium batteries in recent four years.

Materials	Se Content	Electrolyte	Initial Capacity/(mAh·g ⁻¹)	Capacity Retention/(mAh·g ⁻¹)	Cycles	Rate	Ref.	Year
Se-GE	80%	Carbonate	1050	970	500	0.1C	64	2018
GC-TiO/Se	70%	Carbonate	697 (2nd)	584	850	0.5C	46	2018
BP-CNF/Se	60%	Carbonate	742 (2nd)	588	300	0.5C	28	2018
C-Se	59.5%	Carbonate	603 (2nd)	525	1000	0.5 A·g ⁻¹	38	2017
Se@CN _x	62.5%	Carbonate	905	609	100	1C	41	2017
TTC/Se	50%	Carbonate	625	403	800	0.2C	42	2017
Se-NCMC	70%	Carbonate	~580	475	300	0.2C	57	2017
HPTCs/Se	53%	Carbonate	415	317	900	2C	56	2017
Se/LPC	51%	Carbonate	596 (2nd)	453	300	0.5C	34	2017
C-Co-N/Se	76.5%	Ether	672	574	200	0.1C	52	2017
NHCS/Se	52%	Carbonate	410 (2nd)	307	10000	2C	36	2017
Se-NCSs	56%	Ether	457 (2nd)	301	300	1C	33	2017
Se/GPNFs	75%	Ether	848	385	350	0.1C	65	2017
Se/MC	51.4%	Carbonate	580 (2nd)	511	1000	5C	66	2017
Se/HPCF-rGO	57%	Carbonate	~420	208	5000	10C	67	2017
Se/CNSs	60%	Carbonate	672	376	1000	0.5C	35	2017
Se/CMCs	49.7%	Carbonate	780	308	460	0.2C	51	2017
3DG-CNT@Se	51%	Ether	633	504	150	0.2C	63	2016
Se/CMK-3	54%	Carbonate	1350	619	1000	2C	68	2016
Se/C-700	50%	Carbonate	551 (2nd)	485	80	0.24C	69	2016
GO@Se@Ni	/	Ether	665	266	100	0.1C	62	2016
Se@C	68%	Ether	660	300	100	0.1C	45	2016
Se@N-CT	48%	Ether	1370	403	100	0.2C	70	2016
G-SeHMs	80%	Ether	642	544	100	0.1C	37	2016
MHPCS/Se	48.68%	Carbonate	588	261	500	0.5C	71	2016
a-Se NWs	100%	Carbonate	~500	~360	100	0.1C	72	2015
Meso-C@Se	48%	Ether	600	417	100	3C	73	2015
Se/MCN-RGO	62%	Ether	432	385	1300	1C	61	2015
NCS/Se	50%	Carbonate	472 (4th)	443	200	0.5C	50	2015
Se/N-MPCS	50%	Carbonate	460 (5th)	460	1600	2C	43	2015
MWCNT/Se-S	56.17%	Ether	646	356	100	0.5C	74	2015
Se@CNFs-CNT	35%	Carbonate	950	517	500	0.5 A·g ⁻¹	24	2015
Se@PCNFs	52.3%	Carbonate	555	516	900	0.5 A·g ⁻¹	25	2015
Se/MnMC-B	72%	Carbonate	864	580	1000	1C	75	2015
Se/MCNF	50%	Carbonate	501 (11th)	403	2000	1C	26	2015
HCPS/Se	41.2%	Ether	572	299	100	0.5C	40	2015

to be continued

continued Table 1

Materials	Se Content	Electrolyte	Initial Capacity/(mAh·g ⁻¹)	Capacity Retention/(mAh·g ⁻¹)	Cycles	Rate	Ref.	Year
Se@RGO	80%	Ether	533	308	200	0.2C	76	2015
G@Se/PANI	66.18%	Carbonate	844	567	200	0.2C	30	2015
Se-CP	60%	Carbonate	664	506	150	1C	77	2015
Se-CDC	60%	Ether	~420	~500	150	0.2C	78	2015
Se/PPDC	47%	Carbonate	1050	490	100	0.22C	53	2015
MCMs/Se	50%	Ether	513	300	100	0.5C	44	2015
C/Se	54%	Carbonate	560	430	250	0.1 A·g ⁻¹	79	2015
Se/C core-shell	43.2%	Ether	558	181	80	0.5C	80	2015
PCM/Se	52%	Carbonate	470	350	50	0.5C	81	2015
Se/MMPBc	56.1%	Carbonate	597 (2nd)	467	300	0.2C	82	2015
Se/PAN	50.1%	Carbonate	352 (2nd)	350	1000	0.5 mA·cm ⁻²	83	2015
Se-BPC	45.1%	Ether	552	264	80	1C	84	2015

3.1 一维(1D)结构

一维多孔碳材料因其结构特征可促进电子传输, 增大硒与电解液的接触面积, 符合负载硒基体的要求。目前静电纺丝技术和水热法被广泛应用于制备各种一维硒基纳米复合材料²⁴⁻²⁷。

Park等²⁸通过静电纺丝和化学活化的组合方

法制备了由金属有机骨架(ZIF-8/PAN)衍生的双峰多孔碳纳米纤维(BP-CNF)作为锂硒电池的正极基体, ZIF-8/PAN纳米粒子的碳化和KOH活化分别产生介孔和微孔, 所得的一维碳纳米纤维表现出大表面积和高孔隙率(图2a), 其中碳化聚丙烯腈(PAN)所形成的含N碳环结构可以限制多硒化物的

图2 (a) BP-CNF/Se 的制备原理图²⁸; (b) BP-CNF/Se 的电化学性能图²⁸; G@Se/PANI 的(c)制备示意图, (d)元素面扫图, (e)在 0.2C 下的循环性能图, 以及(f)倍率性能图³⁰

Fig. 2 (a) Formation mechanism of BP-CNF/Se²⁸; (b) Electrochemical properties of BP-CNF/Se²⁸; (c) Schematic illustration for the formation of G@Se/PANI³⁰; (d) Elemental mapping images, (e) cycle performance at 0.2C, and (f) rate capability of G@Se/PANI³⁰.

穿梭现象²⁹。BP-CNF独特的微观结构有助于在其微孔内的链状硒具有高利用率,并且在循环过程中介孔易于接触电解液,因此BP-CNF/Se具有长循环寿命和高倍率性能。在0.5C电流密度下,第2次和第300次循环后的放电容量分别为742和588 mAh·g⁻¹,容量保持率为79.2%。在10C的高电流密度下,BP-CNF/Se具有568 mAh·g⁻¹的可逆容量(图2b)。

Zhang等³⁰在低温条件下合成了由石墨烯包覆硒/聚苯胺核壳纳米线(G@Se/PANI)的纳米复合材料,如图2c。在这种核壳型复合材料中,硒纳米线作为核,厚度为25 nm的PANI层作为壳,然后将Se/PANI核-壳纳米线均匀地封装在石墨烯纳米片中得到G@Se/PANI纳米复合材料。从图2d的元素面扫图像中可看出Se、N和C元素信号的均匀分布。电化学测试方面,G@Se/PANI纳米复合材料在0.2C电流密度下,200次循环后的可逆容量为567.1 mAh·g⁻¹。倍率性能方面,该复合材料在2C电流密度下仍具有510.9 mAh·g⁻¹的可逆容量(图2e, f)。G@Se/PANI优异的电化学性能与石墨烯和PANI壳的高电导率,以及硒在纳米复合材料中的一维结构有关。

3.2 二维(2D)结构

二维碳材料因其良好的导电网络框架和比表面积大等优点,是一类优良的构筑硒-碳复合材料的基体材料。其中最简单的方法是直接将硒-碳复合材料填充在2D片状骨架内,如Luo等³¹合成了由超薄Ni(OH)₂纳米片壳包裹的Se/C复合材料。在这种独特结构的复合电极材料中,硒的利用率可达到72%。在0.25C电流密度下循环100次后,电极的库仑效率始终接近100%,并且能够保持604 mAh·g⁻¹的放电容量。Han等³²合成了一种灵活的自支撑石墨烯-Se@CNT复合薄膜,该薄膜可直接用作锂硒电池的正极,无需额外的粘合剂和导电添加剂。

Lv等³³采用溶液法制备了一种浸渍硒的氮掺杂碳支架(NCSs)新型复合正极(图3a)。具有类似石墨烯层状和均匀多孔结构的NCSs可以作为封装硒和多硒化物的导电框架,并提供足够的通路以促进离子运输。此外,层状和多孔的NCSs可有效缓解充/放电过程中电极的体积变化,从而提高电极的循环稳定性和倍率性能。在1C电流密度下,Se-NCSs循环500次后的容量保持率为66%,平均每次循环容量衰减0.068% (图3b)。Zhang等³⁴对碱性木质素进行碳化/活化处理后得到木质素衍生多孔碳(LPC),随后以LPC作为基体,将硒掺杂后形

图3 (a)熔体扩散法制备 Se-NCSs 的示意图³³; (b) Se-NCSs 正极在 1C 时的长循环性能和对应库仑效率图³³; (c)制备 Se/LPC-1.0 复合材料的示意图³⁴; (d) Se/CNSs 的 SEM 图像³⁵; (e)在 Li-Se 电池中 Se/CNSs 正极在不同倍率下的循环性能图³⁵

Fig. 3 (a) Schematics of the melt-diffusion method to prepare Se-NCSs³³; (b) Long-term cycling performance and corresponding Coulombic efficiency of Se-NCSs based cathode at 1C³³; (c) A schematic drawing for the preparation of Se/LPC-1.0 composites³⁴; (d) SEM images of Se/CNSs³⁵; (e) Cycling performance at different C rates of the Se/CNSs

成Se/LPC复合正极材料(图3c)。LPC骨架的比表面积大, 孔容大, 电子传导性好, 有利于发生硒与金属锂的可逆电化学反应, 在0.5C电流密度下, Se/LPC复合材料在第二次循环的可逆容量为596.4 mAh·g⁻¹, 在300次循环后容量为453.1 mAh·g⁻¹, 平均每次循环容量衰减0.08%。

郭玉国团队³⁵通过将链状Se_n限制在高度石墨化的碳纳米片(CNS)中得到一种新型的Se/C复合正极材料。其中, 碳纳米片通过低成本和易于处理的热解柠檬酸钾方法制备(图3d)。碳纳米片独特的二维形态和高石墨化程度有利于锂离子以及电子的快速移动, 因此电极中高达60%的活性物质硒可参与反应。此外, 链状硒分子可被限制在CNS中, 从而缓解多硒化物的穿梭效应, 因此所得的Se/CNS具有显著的倍率性能, 10C电流密度下的可逆容量为390 mAh·g⁻¹ (图3e)。

3.3 三维(3D)结构

3.3.1 三维空心结构

具有空心结构的碳基材料可以有效地加快电子在电极中传输速度, 并增大电极材料与电解液的有效接触面积, 从而使得锂离子与硒的反应更迅速, 对应较低的电化学极化。三维空心结构中内部的空腔可以捕获或限制多硒化物等中间产物, 从而减轻穿梭效应所引起的电极容量损失。此

外, 空心结构可以吸收由于循环时活性材料体积变化而引起的应力。目前相关的空心结构硒基正极材料研究主要包括球型结构³⁶⁻⁴⁰、纳米带结构⁴¹以及纳米管结构⁴²等。

Balakumar等⁴²采用SiO₂硬模板法制备了一种以多壁碳纳米管为核, 多孔碳为壳的三维管状碳空心材料(TTC), 并将其作为硒正极的基体(图4a)。半电池测试发现TTC/Se-50(硒含量为50%)在0.2C电流密度下的首次放电容量为625 mAh·g⁻¹, 经过800次循环后的可逆容量保持在403 mAh·g⁻¹。在1C电流密度下可循环4000次, 平均每次循环容量衰减仅为0.01%。此外, Balakumar等³⁶同样采用SiO₂硬模板法制备了含氮的中空介孔碳球作为硒正极宿主材料(图4b, c), 所得电池也表现出优异的电化学性能。在2C电流密度下, 10000次循环后容量保持在初始容量的75%, 平均每次循环只有0.0025%的容量损失(图4d)。10000次循环为目前已报道的锂硒电池中最长的循环寿命。

Hong等³⁸采用喷雾热解法制备出具有核壳结构的SnO₂@C复合微球, 再将SnO₂浸出得到具有大比表面积的中空多孔碳微球, 最后将金属Se通过蒸汽穿透并沉积到空心碳微球中, 所得C-Se复合中空微球的TEM图像如图4e, f。在恒定电流密度0.5 A·g⁻¹下, 第2次和第1000次循环时C-Se微球的

图4 (a) TTC/Se-X 复合材料的合成流程图⁴²; (b, c) NHCS/Se-52 复合材料的 HRTEM 图像³⁶; (d) NHCS/Se-52 正极在 2C 倍率下的循环容量图³⁶; (e, f) 硒浸渍空心碳微球的 TEM 图像³⁸; 自支撑式 Se@CN_x 薄膜的(g)实物照片和(h)侧视 SEM 图像⁴¹

Fig. 4 (a) Steps involved in the synthesis of TTC/Se-X composites⁴²; (b, c) HRTEM images of NHCS/Se-52 composite³⁶; (d) Extended cycle life of NHCS/Se-52 cathode at 2C rate up to 10000 cycles³⁶; (e, f) TEM images of the Se-impregnated hollow carbon microspheres³⁸; (g) Optical image and (h) Side-view SEM images of the freestanding Se@CN_x film⁴¹.

放电容量分别为603和525 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 即容量保持率为87%, 如此优异的电化学性能得益于C-Se微球的结构稳定性。

Cai等⁴¹通过水热法结合真空过滤工艺, 制备了一种氮掺杂碳复合Se的空心纳米带($\text{CN}_x@\text{Se}$)自支撑式正极材料(图4g, h)。这种空心的 $\text{CN}_x@\text{Se}$ 自支撑式电极具有吸收循环过程中材料的体积变化所产生的机械应力, 缩短 Li^+ 的扩散路径, 提高电极的电子电导率以及吸收多硒化物等优点。当电流密度为675 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 100次循环后的可逆容量为609 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在倍率性能方面, 当电流密度从80 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至1600 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{CN}_x@\text{Se}$ 正极材料的容量可保持在首次放电容量的70%。

3.3.2 三维实心结构

三维实心结构的碳基体一般具有孔隙结构和特定的形貌。将这类碳基体通过浸渍或其他方法与硒复合后得到的硒-碳正极材料具有较好的电化学性能, 因为碳基体中分布有大量的微孔对多硒化物有较强的捕捉能力⁴³⁻⁴⁵。Hong等⁴⁶通过改性活性炭微球合成了具有介孔结构且电子电导率较高的石墨烯(GC)微球, 并将其用作硒的宿主材料。

他们首先使用金属铁纳米催化剂将一定量的无定形碳(AC)转化为GC, 随后采用氧化钛(TiO)纳米晶体选择性氧化剩余的AC形成独特结构的GC-TiO微球体(图5a-e)。反应过程中大部分的AC被氧化分解成 CO_2 气体, 并在GC-TiO微球内形成孔径在4-50 nm之间的介孔。随后通过硒的熔融包含制备了高硒负载量的GC-TiO/Se微球(硒含量为70%)。电化学测试表明, 在0.5C电流密度下, 第850次循环后GC-TiO/Se微球的放电容量为584 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为84%。此外, 在10C的高电流密度下, GC-TiO/Se微球的可逆容量达到430 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

目前, 通过热退火金属有机骨架(MOF)材料制备多孔碳的研究工作很多。通过该方法获得的碳材料具高的比表面积和高孔体积,

因此其在锂硒电池中具有很多潜在应用⁴⁷⁻⁴⁹。由金属有机骨架衍生出的海绵块状碳和微立方体碳作为基体, 其硒载量可达50%, 并且表现出良好的电化学性能^{50,51}。He等⁵²利用金属有机骨架制备了掺杂钴和氮的三维多孔石墨烯(C-Co-N), 并将其作为硒的负载基体得到 C-Co-N/Se 复合材料(图5f, g)。由于 C-Co-N 结构中包含丰富且均匀的微/

图5 GC-TiO微球的(a) SEM图像, (b, c) TEM图像, (d) SAED图谱, 和(e)元素面扫图像⁴⁶; (f, g) C-Co-N/Se复合材料的SEM图像⁵²; C-Co-N表面上多硒化锂的吸附能: (h) C-Co-N和 Li_2Se , (i) C-Co-N和 Li_2Se_2 , (j) C-Co-N和 Li_2Se_4 , (k) C-Co-N和 Li_2Se_6 , (l) C-Co-N和 Li_2Se_8 , (m) C-Co-N和 Se_8 ⁵²; (n-q) HPTCs的SEM图像⁵⁶

Fig. 5 (a) SEM image, (b, c) TEM images, (d) SAED pattern, and (e) elemental mapping images of GC-TiO microspheres⁴⁶; (f, g) SEM images of C-Co-N/Se composites⁵²; Calculated adsorption energy values of lithium polyselenides species on C-Co-N surface: (h) C-Co-N and Li_2Se , (i) C-Co-N and Li_2Se_2 , (j) C-Co-N and Li_2Se_4 , (k) C-Co-N and Li_2Se_6 , (l) C-Co-N and Li_2Se_8 , (m) C-Co-N and Se_8 ⁵²; (n-q) SEM images of HPTCs⁵⁶.

介孔,不仅可以提高硒在电极中的负载量,而且其较大的比表面积可以为电子的转移和离子的扩散提供高效的通道,同时还可减轻多硒化物的溶解,并抑制电极的体积膨胀。硒负载量为76.5%的C-Co-N/Se复合材料在0.1C电流密度下的初始容量为672.3 mAh·g⁻¹(理论容量的99.6%),200次循环后可逆容量为574.2 mAh·g⁻¹,库仑效率接近100%。通过原位拉曼光谱和密度泛函理论(DFT)模拟等方法,他们进一步研究了高性能C-Co-N/Se电极的(去)锂化机理,并提出了C-Co-N基体的结构组成和锂硒电池的容量衰减机理(图5h-m),表明C-Co-N基体通过在分子水平上的物理和化学相互作用来固定放电过程中所产生的多硒化物。

对环境无污染的生物质材料也常用于制备碳基体,这类碳材料普遍具有高比表面积和大的孔体积。通过高温处理水果柚皮⁵³,向日葵⁵⁴和动物骨骼⁵⁵等生物质材料可制备出不同结构的碳材料

并作为锂硒电池中硒正极的基体。Jia等⁵⁶使用椰子壳作为经济环保的碳源成功制备出一种三维分层多孔管状碳(HPTCs),如图5n-q所示,它的比表面积高达1786 m²·g⁻¹,并具有0.79 cm³·g⁻¹的高孔体积和许多纳米孔结构。HPTCs/Se复合材料在0.2C电流密度下表现出高达515 mAh·g⁻¹的可逆容量,并在2C电流密度下具有超过900次循环的超长循环寿命,平均每次循环仅有0.02%的容量衰减。

3.3.3 三维自支撑式(Freestanding)结构

基于硒的正极材料通常会添加一些辅助的导电剂和粘结剂以改善电极的电导率和结构完整性,但加入辅助剂无疑会降低硒的载量,而且粘结剂也会阻碍电子传导以及锂离子的扩散,从而导致能量密度降低和循环性能欠佳。因此研究者在自支撑式且无粘结剂的硒基正极材料的设计方面也做了一些探索。

Ding等⁵⁷采用纳米纤维素作为碳前驱体制备

图6 (a)单片 Se-NCMC 薄膜的低放大率 SEM 照片⁵⁷; (b) Se-NCMC 表面的 SEM 照片和 Se 相应的 EDX 图⁵⁷; (c) NCMC 薄膜横截面的 SEM 照片和 Se 相应的 EDX 图⁵⁷; (d) Se-NCMC 的明场 TEM 照片和 SAED 图谱⁵⁷; (e) Se/MCN-RGO, Se/MCN 和 MCN-RGO 的循环性能比较图以及 Se/MCN-RGO 在 0.1C 下的库仑效率⁶¹; (f) Se/MCN-RGO 薄膜电极和 Se/MCN 粉末电极的倍率性能图⁶¹; (g) 3DG-CNT@Se 复合材料的合成示意图⁶³; (h)在 0.2C 下 3DG-CNT@Se 正极的循环性能图⁶³; (i) 3DG-CNT@Se 正极的倍率性能图⁶³

Fig. 6 (a) Low magnification SEM micrograph of the monolithic Se-NCMC films⁵⁷; (b) SEM micrograph of the Se-NCMC surface and the corresponding EDX map of Se⁵⁷; (c) SEM micrograph of the cross-section of NCMC film and the corresponding EDX map of Se⁵⁷; (d) Bright field TEM micrograph and SAED pattern of Se-NCMC⁵⁷; (e) Comparison of the cycling performance of Se/MCN-RGO, Se/MCN and MCN-RGO and the Coulombic efficiency of Se/MCN-RGO at 0.1C⁶¹; (f) Rate capability of the Se/MCN-RGO paper electrode and Se/MCN powder electrode⁶¹; (g) Schematic illustration of the synthesis procedure of the 3DG-CNT@Se composite⁶³; (h) Cyclic stability of the 3DG-CNT@Se cathode at 0.2C⁶³; (i) Rate performance of the 3DG-CNT@Se cathode⁶³.

了一种自支撑式的硒-碳复合材料(Se-NCMC)电极,如图6a-d所示。该致密的块状复合材料中,Se的负载量达到70%,体积负载量为 $2.37\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,对应理论体积比容量为 $1120\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$,其理论能量密度可达常规硒粉末电极材料的两倍。电池测试表明,在 0.2C 电流密度下,300次循环后Se-NCMC的容量保持率为82%,可逆容量接近其理论体积容量($1028\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$,相当于 $620\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。该研究表明,自支撑式硒碳复合正极材料的电化学性能不亚于传统的“粉末”式硒基正极材料。

石墨烯作为21世纪最伟大的发现之一,由于其具有高比表面积,机械性能出色和电子电导率高等优点,已被广泛应用于超级电容器、锂离子电池和锂硫电池体系⁵⁸⁻⁶⁰。石墨烯应用于自支撑式电极在锂离子电池硅碳负极领域中已有大量的报道,因此将其作为锂硒电池中构建负载硒的碳基自支撑骨架的研究也被尝试。Han等⁶¹设计了一种包含3D介孔碳纳米粒子(MCN)且结合氧化石墨烯分层结构的复合碳基骨架材料MCN-RGO,并以此存储硒作为自支撑式锂硒电池正极。当正极中硒含量为62%时,自支撑式的Se/MCN-RGO电极具有优异的长循环稳定性。在 1C 电流密度下,1300次循环中单次循环的容量衰减仅为0.008%。另外在 0.1C 电流密度下可给予 $655\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量(理论容量的97%),尽管Se/MCN也可以提供 $620\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量,但Se/MCN衰减的特别快,且其倍率性能也远差于Se/MCN-RGO(图6e, f)。Se/MCN-RGO优异的电化学性能主要归因于由MCN和石墨烯构成的3D分层结构,从MCN介孔中“逃逸”的多硒化物可以进一步被石墨烯吸附。因此,由MCN与石墨烯共建的两段式多硒化物捕捉作用能够有效地抑制多硒化物的穿梭效应。

Huang等⁶²通过电镀的方式将硒复合在泡沫镍表面,得到具有自支撑性以及结构稳定的硒正极,并将氧化石墨烯作为保护层涂覆在硒表面,进一步提高电极的放电容量和循环稳定性。该自支撑式正极的初始容量高达 $665\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且100次循环后的可逆容量保持在 $226\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。He等⁶³通过简便的溶剂热法制备了一种具有CNT和石墨烯的3D分层结构气凝胶(图6g)。自支撑式的3DG-CNT@Se正极在 0.1C 电流密度下表现出高达 $632.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始容量,同时在 10C 电流密度下的可逆容量保持在 $192.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图6h, i)。3DG-CNT@Se独特的3D介孔导电网络可为电荷传输提供高效通道,防止多硒化物的快速溶解并抑制硒

在循环时的体积膨胀,保证了电极循环的稳定性和优异的倍率性能。

4 其他类型硒基正极材料

在锂硒电池中,与常见的非极性碳基体相比,表面具有极性的过渡金属复合材料能够有效地解决多硒化物的溶解扩散问题,因为该类材料与极性多硒化物间具有强相互作用。Yang等⁸⁵制备了一种Se@CoSe₂与多孔碳的复合材料Se@CoSe₂-PC,其中CoSe₂是氧化还原催化剂。如图7a所示,当电极材料中缺少CoSe₂或电解液中不存在Li₂Se_n时,极化曲线基本没有特征。相反,在以Se@CoSe₂-PC为电极并且电解液中含有Li₂Se_n的电池中,电流密度随着电势的变化而显著增加,证明CoSe₂的存在可以显著加速多硒化物转变为Li₂Se的还原反应(图7b),而Li₂Se在电解液中的溶解度较低,有效的降低了电解液中多硒化物的含量,从而通过这种催化方法抑制了多硒化物的穿梭效应,且可以提高电极容量和循环性能。因此,在 1C 电流密度下100次充放电循环后,Se@CoSe₂-PC具有高达 $408\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,而不含CoSe₂纳米催化颗粒的Se@PC的可逆容量仅为 $233\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该研究为抑制多硒化物溶解提供了一个新的思路。

在锂硫电池体系中,使用Li₂S替代单质硫作为含锂的正极活性物质,可以采用不含锂的其它负极材料作为对电极,避免了金属锂负极的枝晶生长和SEI膜不稳定等问题,进而改善其电化学性能⁸⁶⁻⁹⁰。同样,具有类似化学特征的Li₂Se也可应用于锂硒电池体系中,且Li₂Se在循环过程中表现出低体积变化的优势。Wu等⁹¹基于化学溶液法合成了具有纳米级碳壳结构的碳-Li₂Se复合材料。碳基体内的Li₂Se纳米颗粒可以提高电极的机械稳定性并抑制多硒化物溶解,而碳壳作为Li₂Se纳米颗粒的保护层不仅可以限制电极的体积变化,而且能提高电极的电子电导率。C-Li₂Se@C正极在 0.5C 电流密度下循环100次后没有明显的容量损失,保持在 $300\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。基于C-Li₂Se正极,他们首次采用Li₂S-P₂S₅为电解质构建了全固态锂硒电池,由于应用固态电解质后多硒化物不存在穿梭现象,因此该全固态锂硒电池显示出可观的循环稳定性,并具有单一充放电平台和电压极化较小等优点。

硒的电导率虽然远高于硫,但与硫电极($1675\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)相比,硒的理论质量比容量相对较低($675\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。因此,结合硒和硫的优点,制备具有二元特征的杂环硒-硫(Se_xS_y)正极材料以提高硒电

图 7 (a) Se 基正极放电过程示意图⁸⁵; (b)在电解液中有和没有 Li₂Se_n时分别使用 Se@CoSe₂-PC 和 Se@PC 的对称电池的极化曲线⁸⁵; (c-e) HMC@TiN 的 TEM 图像⁹⁷; HMC@TiN/SeS₂ 的(f, g) TEM 图像和(h) EDX 图像⁹⁷; (i, j) CMK-3/SeS₂@PDA 的 TEM 图像⁹⁸; (k)在 0.2 A·g⁻¹下 CMK-3/SeS₂ 和 CMK-3/SeS₂@PDA 的循环性能比较图⁹⁸; (l) CMK-3/SeS₂@PDA 的倍率性能图⁹⁸

Fig. 7 (a) Illustration of the discharge process in Se-based cathodes⁸⁵; (b) Polarization curves of the symmetrical cells using Se@CoSe₂-PC, Se@PC with and without Li₂Se_n in the electrolyte⁸⁵; (c-e) TEM images of HMC@TiN⁹⁷; (f, g) TEM images and (h) EDX elemental mapping of HMC@TiN/SeS₂⁹⁷; (i, j) TEM images of CMK-3/SeS₂@PDA⁹⁸; (k) Comparison of cycle performance between CMK-3/SeS₂ and CMK-3/SeS₂@PDA at 0.2 A·g⁻¹⁹⁸; (l) Rate performance of CMK-3/SeS₂@PDA⁹⁸.

极的电化学性能是一种可行的策略⁹²⁻⁹⁵。Sun等⁹⁶通过简单的熔融浸渍法将Se_nS_{8-n}分子均匀地限制在氮掺杂的介孔碳(NMCs)中。Se/S摩尔比为2/6的Se₂S₆/NMC复合物呈现优异的循环稳定性,其初始库仑效率为96.5%,在250 mA·g⁻¹电流密度下经过100次循环后的可逆容量为883 mAh·g⁻¹。通过密度泛函理论计算,进一步揭示了具有较高极化率的硫化硒分子与NMCs的结合能力比硫分子与NMCs的结合能力更强,因此可以更有效地抑制多硫化物和多硒化物的穿梭效应。楼雄文团队⁹⁷设计了一种中空结构的介孔碳复合氮化钛(HMC@TiN)基体,并将其负载70%的SeS₂用作Li-SeS₂电池的正极材料(如图7c-h)。空心介孔碳可以将SeS₂限制在其纳米级孔隙内,并允许SeS₂与介孔碳发生必要的电化学接触,内部空腔也能缓解锂化过程中SeS₂的体积膨胀。另一方面,强极性的TiN外壳可阻止多硫化物和多硒化物的扩散。因此,HMC@TiN/SeS₂复合正极具有较高的活性物质利用率,良好的循环稳定性和出色的倍率性能。当SeS₂负载量为5 mg·cm⁻²时,HMC@TiN/SeS₂电极显示出高达4 mAh·cm⁻²的面积比容量(对应于880 mAh·g⁻¹的可逆容量)以及稳定的循环性能。Li等⁹⁸将70%的SeS₂限制在高度有序的介孔碳(CMK-3)骨架中,并在CMK-3骨架上涂覆一层聚多巴胺

(PDA)作为保护层,得到CMK-3/SeS₂@PDA复合材料(图7i, j)。如图7k所示,该复合材料在0.2 A·g⁻¹电流密度下的首次放电容量为1234 mAh·g⁻¹(SeS₂是一种拥有Se—S键的八元环结构,其理论容量为1342 mAh·g⁻¹)。在5 A·g⁻¹电流密度下,CMK-3/SeS₂@PDA的可逆容量为535 mAh·g⁻¹(图7l),展示了优异的倍率性能。受益于SeS₂的独特优势和合理的结构设计,这种新型正极材料为克服当前高能量密度电池体系的瓶颈提供了可行的策略。

5 电解液与阻挡层

5.1 电解液

目前锂硒电池所用的电解液主要是醚类和碳酸酯类两大类。如之前2.1节中所介绍,锂硒电池在两类电解液中存在两种不同的反应机理。

Cui等²¹通过同步辐射原位X射线技术和电化学方法,分析了锂硒电池在醚类电解液中的反应机理。结果表明,硒在锂化过程中会产生可溶性的多硒化物,类似锂硫电池中的多硫化物,多硒化物的穿梭效应使得锂硒电池在循环过程中容量快速衰减。使用电解液添加剂可以减弱多硒化物在醚类电解液中的穿梭效应,Choi等⁹⁹报道了九种过渡金属二硫化物作为锂硒电池的添加剂以减少多硒化物在醚类电解液中的溶解,并使用密度泛

图8 (a)石墨烯和 MS_2 表面对 LiPSe 的锚定能曲线,其中 $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}$ ⁹⁹;

(b, c) Se@N-CT-48 的放电和充电 dQ/dV 微分容量曲线⁷⁰; (d) Se@N-CT-48 电极的循环伏安图⁷⁰;

(e)在0.2C下, $\text{Se}_2\text{S}_5/\text{MPC}$ 正极在第一次和第二次循环中的原位XANES二维等高线图¹⁰⁰;

(f)不同多硒化物与碳基体结合能的从头计算示意图¹⁰⁰

Fig. 8 (a) Anchoring energy of LiPSe on graphene and MS_2 surfaces, where $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}$ ⁹⁹;

(b, c) Discharge and charge dQ/dV differential capacity curves of Se@N-CT-48 ⁷⁰; (d) Cyclic voltamogram of

Se@N-CT-48 electrode⁷⁰; (e) 2D contour plot of in situ XANES data of $\text{Se}_2\text{S}_5/\text{MPC}$ cathode at 0.2C for the first and the

second cycle¹⁰⁰; (f) *Ab initio* calculations on the binding energy of different polyselenides with carbon host¹⁰⁰.

函理论, 计算出九种二硫化物的锚定能力(固定多硒化物的能力)。其结果如图8a所示, 第V族和第IV族的二硫化物(VS_2 , NbS_2 , TaS_2 , TiS_2 , ZrS_2 和 HfS_2)的锚定能力优于第VI族的二硫化物(CrS_2 , MoS_2 和 WS_2), 同时, 他们还通过晶体场理论, 解释了这些过渡金属二硫化物锚定能力有差异的原因。

Babu和Ramesha⁷⁰通过熔体扩散法制备了氮掺杂的碳管(N-CT)。 Se@N-CT-48 (硒负载量占48%)电极在醚类电解液中的微分容量曲线(dQ/dV)和循环伏安图如图8b-d所示。值得注意的是, 约15次循环后, 形成多硒化物的两个还原峰消失, 同时衍生出一个新的还原峰, 其原因是N-CT微孔吸收硒会造成长链多硒化物形成空间位阻, 因而在电化学放电过程中, 硒直接被还原成 Li_2Se 。Se与 Li_2Se 之间转化的多步反应改变为单步反应, 有效改善了Li-Se@N-CT-48电池的电化学性能。在0.2C和1C倍率下, Se@N-CT-48 在100次循环后分别能够保持403和368 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。

混合硫族化合物是一类具有前景的新型正极材料, 其中杂环硒-硫(Se_xS_y)正极将硒的良好导电性和硫的高容量结合起来。Xu等¹⁰⁰通过原位X射

线近边吸收谱(XANES)和理论计算研究了 $\text{Se}_2\text{S}_5/\text{MPC}$ (微/中孔碳)正极在醚类电解液中非晶 Se_2S_5 的脱/嵌锂机理, 证明了 Se_2S_5 能完整地嵌入MPC的微孔/介孔中, 并以非晶态存在。原位XANES(图8e)结果表明, 在醚类电解液中, 硒组分的脱/嵌锂可逆性逐渐降低, 导致连续循环期间长链多硒化物的形成加剧。此外, 第一性原理计算(图8f)表明, 多硒化物(Li_2Se_n)与碳基体的结合能依次为 $\text{Li}_2\text{Se}_6 > \text{Li}_2\text{Se}_4 > \text{Li}_2\text{Se}$, 即长链多硒化物与碳基体的结合明显优于短链多硒化物。

Abouimrane等²²采用对分布函数(PDF)技术研究表明, 在使用碳酸酯类电解液的Li/Se电池中, 三角晶型硒放电后形成反萤石结构的 Li_2Se , 与放电曲线表现出的单一平台相对应。Amine小组¹⁰¹通过原位高能XRD和XANES也证明了单质硒在碳酸酯类电解液中直接被还原成 Li_2Se , 避免了多硒化物的穿梭效应, 但是锂离子在碳酸酯类电解液中扩散速率较低, 使得活性物质硒的还原反应变得困难。很多人通过将硒限制在导电碳基体中¹⁰²⁻¹⁰⁴, 改善其在碳酸酯电解液中锂离子和电子的传输, 进而使锂硒电池获得较好的电化学性能。Zhou等⁶⁶

制备的纳米多孔碳复合硒正极材料在二氟(草酸根)合硼酸锂/碳酸亚乙酯-碳酸二乙酯-氟代碳酸亚乙酯(LiDFOB/EC-DMC-FEC)电解液中显示出极好的倍率性能和循环稳定性。如图9a-f, 通过电化学阻抗谱(EIS)和扫描电镜(SEM)分析得出, 在循环过程中, LiDFOB和FEC优先在Li负极上分解, 从而形成具有较高 Li^+ 导电性且稳定的SEI膜, 这不仅可抑制副反应的发生, 还有利于Li-Se电池中Li的均匀沉积和循环稳定性。该正极材料在5C电流密度下, 1000次循环后容量为 $511 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均每次循环容量衰减仅为0.012%。在20C的高电流密度下, 其容量高达 $569 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

由于碳酸酯类电解液和锂硒电池中的金属锂负极表面会形成不稳定的SEI膜, 并产生锂枝晶, 严重影响了电池的循环性能。研究发现, 在电解液中加入添加剂能有效稳定金属锂表面的SEI膜。郭玉国小组¹⁰⁵提出一种可控制的 AlCl_3 碳酸盐电解液添加剂。 AlCl_3 添加剂可与电解液中的微量水反应, 使锂负极和铝基正电荷胶体颗粒(PCCP)的表面形成富含 Al_2O_3 的SEI膜, 在锂沉积过程中, PCCP可以在突出锂的周围形成带正电荷的静电屏蔽, 并诱导随后的锂沉积到突出锂的相邻区域, 从而形成均匀且无枝晶的锂形貌, 其原理示意图见图10a。采用 AlCl_3 添加剂的锂硒电池在碳酸盐电解液中显示出高的库仑效率, 即在电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时库仑效率接近99%。

由于全固态电解质离子电导率较低, 而液态电解液中又存在多硒化物的穿梭效应, 因此结合两种电解质特点的固液电解质吸引了部分研究者的关注, 如Zhou等¹⁰⁶报道了一种用于锂硒电池的固液混合电解质, 其既可以保证锂硒氧化还原反应的快速进行, 还可消除多硒化物的穿梭效应并抑制锂枝晶的形成。固液混合电解质由四甘醇二甲醚(TEGDME)和NASICON型的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)陶瓷组成, 如图10b所示。电化学测试表明, 在0.1C电流密度下, 采用该固液电解质的锂硒电池具有 $677 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量(图10c), 达到理论容量的100%。此外, 在0.8C电流密度下, 500次循环后的可逆容量为 $613 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图10d), 单次循环容量衰减仅为0.008%。如图10e可看出采用固液电解质后, 在高含量的Se负载时, 锂硒电池仍具有较高的可逆容量, 0.15C电流密度下, 当电极中Se负载量为 $5.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时仍可实现 $454 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量。

5.2 阻挡层

锂硒电池中多硒化物的穿梭效应和锂硫电池类似, 不仅会导致正极容量衰减, 而且多硒化物迁移到负极金属锂表面, 会腐蚀金属锂表面形成钝化层, 严重影响其性能。在锂硫电池中, 抑制穿梭效应的一种有效方法是利用阻挡层来分隔正负极。在这种情况下, 溶解进入电解液的多硫化物由于阻挡层的存在而受到扩散限制, 无法移动

图9 在不同电解液中1C电流密度下(a)原始, (b)2次循环后和(c)20次循环后的交流阻抗图; (d)等效电路的拟合曲线; (e, f)在LiDFOB/EC-DMC-FEC电解液中1C电流密度下200次循环后Li电极的SEM照片⁶⁶

Fig. 9 Nyquist plots collected at (a) pristine, (b) after 2 cycles and (c) after 20 cycles at 1C in different electrolytes; (d) Solid lines in Nyquist plots are fitted to the equivalent circuit; (e, f) SEM micrographs of Li electrodes after 200 cycles at 1C in LiDFOB/EC-DMC-FEC electrolyte⁶⁶.

图 10 (a)在 AlCl_3 添加剂的电解液中的脱/嵌锂示意图¹⁰⁵; (b)混合电解质的 Li-Se 电池示意图¹⁰⁶;
(c)混合电解质和液体电解液的 Li-Se 电池在 0.1C 下的充放电曲线¹⁰⁶; (d)低 Se 负载($1\text{--}1.3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)和
(e)高 Se 负载($3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 在 0.4C 下和 $5.9\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 在 0.15C 下)混合电解质的 Li-Se 电池容量保持和库仑效率图¹⁰⁶
Fig. 10 (a) Schematic diagrams showing the Li plating process in the electrolyte with AlCl_3 additive¹⁰⁵;
(b) Schematic of the Li-Se battery with hybrid electrolytes¹⁰⁶; (c) Galvanostatic voltage profiles at 0.1C of the
Li-Se battery with hybrid electrolytes and liquid electrolyte¹⁰⁶; Capacity and Coulombic efficiency the
Li-Se batteries with hybrid electrolytes and (d) low Se loadings ($1\text{--}1.3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) and
(e) high Se loadings ($3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 0.4C and $5.9\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 0.15C)¹⁰⁶.

到负极表面, 因此避免了多硫化物在负极处发生副反应。此外, 限制在阻挡层内的多硫化物能够进一步得到电子形成溶解度相对较低的 Li_2S , 从而改善锂硫电池的电化学性能。在锂硫电池正负极之间插入阻挡层, 也可有效抑制穿梭效应^{107,108}。Gu 等¹⁰⁹通过简便的烧结工艺合成了氮掺杂的丝瓜络海绵碳(N-LSC)膜, N-LSC 具有超高比表面积($2551.06\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 高孔隙率($1.75\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)和高电导率($1170\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)等优点, 因此采用 N-LSC 膜作为阻挡层的 Li-Se 电池表现出优异的循环稳定性, 在 $1356\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 1000 次循环后可逆容量为 $350\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外, 他们利用第一性原理计算, 证实了 N-LSC 中掺杂的 N 原子具有捕捉多硫化物的能力。Fang 等¹¹⁰在聚合物隔膜上涂覆石墨烯, 以此改善锂硫电池的电化学性能。其中, 石墨烯的存在不仅可以促进电子传输, 而且可以捕捉多硫化物防止其扩散至负极区域。此外, 电化学阻抗谱(EIS)分析表明石墨烯能够降低正极反应过程中的内阻。在 0.5C 电流密度下, 由于石墨烯-聚合物隔膜的阻挡效应, 硒正极的循环寿命达到 1000 次, 且平均每次循环容量衰减仅为 0.048%。

6 总结与展望

得益于单质硒的高电导率和高体积比容量, 锂

硒电池在电动汽车和便携式电子设备等对体积能量密度有较高要求的领域具有很大的发展潜力。本文通过对近几年锂硒电池的研究进展的评述, 重点探讨了硒基正极材料的设计和优化, 以及其反应机理和电解液之间的关系。这些研究针对锂硒电池发展的关键瓶颈问题(包括多硫化物溶解, 电极体积变化, 库仑效率低, 循环性能差等)提出了多种解决方案和改进措施, 很大程度上提高了锂硒电池的电化学性能。尽管锂硒电池的研究仍存在许多困难和挑战, 但随着我们对锂硒电池认识的不断深入, 同时借助先进的表征手段和研究方法, 设计和发展新的硒基正极材料, 再结合具体电极材料和电池结构进行电解液改性和优化, 发展与锂硒电池相匹配的具有抑制穿梭效应的隔膜或隔膜涂层。相信通过研究工作者们的不断努力, 可以将锂硒电池高体积能量密度的优势充分发挥, 促进锂硒电池在储能领域的发展和应用。

References

- (1) Liu, X.; Huang, J. Q.; Zhang, Q.; Mai, L. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1601759. doi: 10.1002/adma.201601759
- (2) Yue, J.; Yan, M.; Yin, Y. X.; Guo, Y. G. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 1707533. doi: 10.1002/adfm.201707533
- (3) Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 500.

- doi: 10.1038/NMAT2460
- (4) Eftekhari, A.; Kim, D. W. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 17734.
doi: 10.1039/C7TA00799J
- (5) Wei, S. Z.; Li, W.; Cha, J. J.; Zheng, G.; Yang, Y.; McDowell, M. T.; Hsu, P. C.; Cui, Y. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1331.
doi: 10.1038/ncomms2327
- (6) Xin, S.; Gu, L.; Zhao, N. H.; Yin, Y. X.; Zhou, L. J.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18510.
doi: 10.1021/ja308170k
- (7) Ma, X. Z.; Jin, B.; Xin, P. M.; Wang, H. H. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 346. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.04.036
- (8) Xiao, L.; Cao, Y.; Xiao, J.; Schwenzer, B.; Engelhard, M. H.; Saraf, L. V.; Nie, Z.; Exarhos, G. J.; Liu, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1176.
doi: 10.1002/adma.201103392
- (9) Hu, C.; Chen, H.; Shen, Y.; Lu, D.; Zhao, Y.; Lu, A. H.; Wu, X.; Lu, W.; Chen, L. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 479.
doi: 10.1038/s41467-017-00656-8
- (10) Ji, L.; Rao, M.; Zheng, H.; Zhang, L.; Li, Y.; Duan, W.; Guo, J.; Cairns, E. J.; Zhang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *133*, 18522.
doi: 10.1021/ja206955k
- (11) Xi, K.; Cao, S.; Peng, X.; Ducati, C.; Kumar, R. V.; Cheetham, A. K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2192. doi: 10.1039/c3cc38009b
- (12) Zhou, J.; Qian, T.; Xu, N.; Wang, M.; Ni, X.; Liu, X.; Shen, X.; Yan, C. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701294. doi: 10.1002/adma.201701294
- (13) Du, X. L. Preparation and property research of the composite cathode materials for lithium-sulfur/selenium battery. M. S. Dissertation, Hefei University of Technology, Hefei, 2017. [杜雪丽. 锂硫/硒电池用复合正极材料的制备及性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.]
- (14) Wu, C. Application of porous carbon materials in lithium-sulfur and lithium-selenium batteries. M. S. Dissertation, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 2015. [吴超. 多孔碳材料在高比能锂硫、锂硒电池中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.]
- (15) Jin, Y. H.; Wang, L.; He, X. M. *Energy Storage Science and Technology* **2015**, *4*, 569. [金玉红, 王莉, 何向明. 储能科学与技术, **2015**, *4*, 569.]
- (16) Zeng, L. C. Flexible cathode material for Li/Na-S batteries and Li/Na-Se batteries. Ph. D. Dissertation, University of Science and Technology of China, Hefei, 2016. [曾林超. 柔性锂(钠)硫电池和锂(钠)硒电池正极材料的制备及电化学性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.]
- (17) Zhang, H. Studies on the synthesis and application of biomass-based porous carbon materials for lithium-selenium battery cathodes. M. S. Dissertation, Shandong University, Jinan, 2017. [张贺. 生物质基多孔碳材料的制备及其在锂硒电池正极中的应用研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.]
- (18) Liu, L. Synthesis and electrochemical performance of mesoporous carbon microsphere/sulfur (selenium) cathodes for lithium rechargeable batteries. M. S. Dissertation, East China University of Science and Technology, Shanghai, 2015. [刘蕾. 中孔炭微球/硫(硒)正极材料的制备及电化学性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.]
- (19) Jin, J.; Tian, X.; Srikanth, N.; Kong, L. B.; Zhou, K. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10110. doi: 10.1039/c7ta01384a
- (20) Zhou, X.; Gao, P.; Sun, S.; Bao, D.; Wang, Y.; Li, X.; Wu, T.; Chen, Y.; Yang, P. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6730.
doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02753
- (21) Cui, Y.; Abouimrane, A.; Lu, J.; Bolin, T.; Ren, Y.; Weng, W.; Sun, C.; Maroni, V. A.; Heald, S. M.; Amine, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8047. doi: 10.1021/ja402597g
- (22) Abouimrane, A.; Dambournet, D.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Weng, W.; Amine, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4505.
doi: 10.1021/ja211766q
- (23) Eftekhari, A. *Sustainable Energy Fuels* **2017**, *1*, 14.
doi: 10.1039/c6se00094k
- (24) Zeng, L.; Wei, X.; Wang, J.; Jiang, Y.; Li, W.; Yu, Y. *J. Power Sources* **2015**, *281*, 461. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.029
- (25) Zeng, L.; Zeng, W.; Jiang, Y.; Wei, X.; Li, W.; Yang, C.; Zhu, Y.; Yu, Y. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401377.
doi: 10.1002/aenm.201401377
- (26) Liu, Y.; Si, L.; Du, Y.; Zhou, X.; Dai, Z.; Bao, J. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 27316. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09553
- (27) Kundu, D.; Krumeich, F.; Nesper, R. *J. Power Sources* **2013**, *236*, 112. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.050
- (28) Park, S. K.; Park, J. S.; Kang, Y. C. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 1028.
doi: 10.1039/c7ta09676c
- (29) Wang, F.; Wu, X.; Li, C.; Zhu, Y.; Fu, L.; Wu, Y.; Liu, X. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3570. doi: 10.1039/c6ee02070d
- (30) Zhang, J.; Xu, Y.; Fan, L.; Zhu, Y.; Liang, J.; Qian, Y. *Nano Energy* **2015**, *13*, 592. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.03.028
- (31) Luo, R.; Lu, Y.; Hou, X.; Yu, Q.; Peng, T.; Yan, H.; Liu, X.; Kim, J. K.; Luo, Y. *J. Solid State Electr.* **2017**, *21*, 3611.
doi: 10.1007/s10008-017-3696-y
- (32) Han, K.; Liu, Z.; Ye, H.; Dai, F. *J. Power Sources* **2014**, *263*, 85.
doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.027
- (33) Lv, H.; Chen, R.; Wang, X.; Hu, Y.; Wang, Y.; Chen, T.; Ma, L.; Zhu, G.; Liang, J.; Tie, Z.; et al. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 25232. doi: 10.1021/acsami.7b04321
- (34) Zhang, H.; Jia, D.; Yang, Z.; Yu, F.; Su, Y.; Wang, D.; Shen, Q. *Carbon* **2017**, *122*, 547. doi: 10.1016/j.carbon.2017.07.004
- (35) Zhang, S.; Wang, W.; Xin, S.; Ye, H.; Yin, Y.; Guo, Y. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 8759. doi: 10.1021/acsami.6b16708

- (36) Balakumar, K.; Kalaiselvi, N. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 26756. doi: 10.1021/acsami.7b05103
- (37) Youn, H.; Jeong, J. H.; Roh, K. C.; Kim, K. *Sci. Rep.-UK* **2016**, *6*, 30865. doi: 10.1038/srep30865
- (38) Hong, Y. J.; Kang, Y. C. *Carbon* **2017**, *111*, 198. doi: 10.1016/j.carbon.2016.09.069
- (39) Fan, S.; Zhang, Y.; Li, S. H.; Lan, T. Y.; Xu, J. L. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 21281. doi: 10.1039/c6ra28463a
- (40) Li, J.; Zhao, X.; Zhang, Z.; Lai, Y. *J. Alloy Compd.* **2015**, *619*, 794. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.099
- (41) Cai, Q.; Li, Y.; Wang, L.; Li, Q.; Xu, J.; Gao, B.; Zhang, X.; Huo, K.; Chu, P. K. *Nano Energy* **2017**, *32*, 1. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.12.010
- (42) Balakumar, K.; Kalaiselvi, N. *Carbon* **2017**, *112*, 79. doi: 10.1016/j.carbon.2016.10.097
- (43) Jiang, Y.; Ma, X.; Feng, J.; Xiong, S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4539. doi: 10.1039/C4TA06624C
- (44) Liu, L.; Wei, Y.; Zhang, C.; Zhang, C.; Li, X.; Wang, J.; Ling, L.; Qiao, W.; Long, D. *Electrochim. Acta* **2015**, *153*, 140. doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.199
- (45) Guo, J.; Wang, Q.; Qi, C.; Jin, J.; Zhu, Y.; Wen, Z. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5613. doi: 10.1039/c6cc00638h
- (46) Hong, Y. J.; Roh, K. C.; Kang, Y. C. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 4152. doi: 10.1039/c7ta11112f
- (47) Xi, K.; Cao, S.; Peng, X.; Ducati, C.; Vasant Kumar, R.; Cheetham, A. K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2192. doi: 10.1039/c3cc38009b
- (48) Xu, G.; Ding, B.; Shen, L.; Nie, P.; Han, J.; Zhang, X. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4490. doi: 10.1039/c3ta00004d
- (49) Liu, L.; Guo, H.; Liu, J.; Qian, F.; Zhang, C.; Li, T.; Chen, W.; Yang, X.; Guo, Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9485. doi: 10.1039/c4cc03807j
- (50) Z, L.; L, Y. *Nanoscale* **2015**, *7*, 9597. doi: 10.1039/c5nr00903k
- (51) Liu, T.; Jia, M.; Zhang, Y.; Han, J.; Li, Y.; Bao, S.; Liu, D.; Jiang, J.; Xu, M. *J. Power Sources* **2017**, *341*, 53. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.099
- (52) He, J.; Lv, W.; Chen, Y.; Xiong, J.; Wen, K.; Xu, C.; Zhang, W.; Li, Y.; Qin, W.; He, W. *J. Power Sources* **2017**, *363*, 103. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.065
- (53) Sun, K.; Zhao, H.; Zhang, S.; Yao, J.; Xu, J. *Ionics* **2015**, *21*, 2477. doi: 10.1007/s11581-015-1451-x
- (54) Jia, M.; Niu, Y.; Mao, C.; Liu, S.; Zhang, Y.; Bao, S. J.; Xu, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *490*, 747. doi: 10.1016/j.jcis.2016.12.012
- (55) Xie, L.; Yu, S.; Yang, H.; Yang, J.; Ni, J.; Wang, J. *Rare Met.* **2017**, *36*, 434. doi: 10.1007/s12598-017-0910-0
- (56) Jia, M.; Lu, S.; Chen, Y.; Liu, T.; Han, J.; Shen, B.; Wu, X.; Bao, S.; Jiang, J.; Xu, M. *J. Power Sources* **2017**, *367*, 17. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.038
- (57) Ding, J.; Zhou, H.; Zhang, H.; Tong, L.; Mitlin, D. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701918. doi: 10.1002/aenm.201701918
- (58) Hu, G.; Xu, C.; Sun, Z.; Wang, S.; Cheng, H.; Li, F.; Ren, W. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1603. doi: 10.1002/adma.201504765
- (59) Cao, X.; Shi, Y.; Shi, W.; Rui, X.; Yan, Q.; Kong, J.; Zhang, H. *Small* **2013**, *9*, 3433. doi: 10.1002/smll.201202697
- (60) He, J.; Chen, Y.; Lv, W.; Wen, K.; Xu, C.; Zhang, W.; Qin, W.; He, W. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 820. doi: 10.1021/acsenergylett.6b00272
- (61) Han, K.; Liu, Z.; Shen, J.; Lin, Y.; Dai, F.; Ye, H. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 455. doi: 10.1002/adfm.201402815
- (62) Huang, D.; Li, S.; Luo, Y.; Xiao, X.; Gao, L.; Wang, M.; Shen, Y. *Electrochim. Acta* **2016**, *190*, 258. doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.187
- (63) He, J.; Chen, Y.; Lv, W.; Wen, K.; Li, P.; Wang, Z.; Zhang, W.; Qin, W.; He, W. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 16. doi: 10.1021/acsenergylett.6b00015
- (64) Sha, L.; Gao, P.; Ren, X.; Chi, Q.; Chen, Y.; Yang, P. *Chem. -Eur. J.* **2018**, *24*, 2151. doi: 10.1002/chem.201704079
- (65) Mukkablal, R.; Deshagani, S.; Meduri, P.; Deepa, M.; Ghosal, P. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1288. doi: 10.1021/acsenergylett.7b00251
- (66) Zhou, J.; Yang, J.; Xu, Z.; Zhang, T.; Chen, Z.; Wang, J.; Zhou, J.; Yang, J.; Xu, Z.; Zhang, T. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 9350. doi: 10.1039/c7ta01564j
- (67) Zeng, L.; Chen, X.; Liu, R.; Lin, L.; Zheng, C.; Xu, L.; Luo, F.; Qian, Q.; Chen, Q.; Wei, M. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 22997. doi: 10.1039/c7ta06884k
- (68) Zheng, C.; Liu, M.; Chen, W.; Zeng, L.; Wei, M. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13646. doi: 10.1039/C6TA05029H
- (69) Zhao, C.; Xu, L.; Hu, Z.; Qiu, S.; Liu, K. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 47486. doi: 10.1039/C6RA07837K
- (70) Babu, D. B.; Ramesha, K. *Electrochim. Acta* **2016**, *219*, 295. doi: 10.1016/j.electacta.2016.10.026
- (71) Liu, T.; Dai, C.; Jia, M.; Liu, D.; Bao, S.; Jiang, J.; Xu, M.; Li, C. M. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2016**, *8*, 16063. doi: 10.1021/acsami.6b04060
- (72) Zhou, X.; Gao, P.; Sun, S.; Bao, D.; Wang, Y.; Li, X.; Wu, T.; Chen, Y.; Yang, P. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6730. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02753
- (73) Liu, T.; Zhang, Y.; Hou, J.; Lu, S.; Jiang, J.; Xu, M. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 84038. doi: 10.1039/C5RA14979G
- (74) Wang, X.; Zhang, Z.; Qu, Y.; Wang, G.; Lai, Y.; Li, J. *J. Power Sources* **2015**, *287*, 247. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.052
- (75) Li, X.; Liang, J.; Hou, Z.; Zhang, W.; Wang, Y.; Zhu, Y.; Qian, Y.

- Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 5229. doi: 10.1002/adfm.201501956
- (76) Peng, X.; Wang, L.; Zhang, X.; Gao, B.; Fu, J.; Xiao, S.; Huo, K.; Chu, P. K. *J. Power Sources* **2015**, 288, 214. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.124
- (77) Yi, Z.; Yuan, L.; Sun, D.; Li, Z.; Wu, C.; Yang, W.; Wen, Y.; Shan, B.; Huang, Y. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 3059. doi: 10.1039/C4TA06141A
- (78) Lee, J. T.; Kim, H.; Oschatz, M.; Lee, D.; Wu, F.; Lin, H.; Zdyrko, B.; Cho, W. I.; Kaskel, S.; Yushin, G. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1400981. doi: 10.1002/aenm.201400981
- (79) Luo, C.; Wang, J.; Suo, L.; Mao, J.; Fan, X.; Wang, C. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 555. doi: 10.1039/C4TA04611K
- (80) Zhang, Z.; Yang, X.; Guo, Z.; Qu, Y.; Li, J.; Lai, Y. *J. Power Sources* **2015**, 279, 88. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.001
- (81) Jia, M.; Mao, C.; Niu, Y.; Hou, J.; Liu, S.; Bao, S.; Jiang, J.; Xu, M.; Lu, Z. *RSC Adv.* **2015**, 5, 96146. doi: 10.1039/C5RA19000B
- (82) Zhang, H.; Yu, F.; Kang, W.; Shen, Q. *Carbon* **2015**, 95, 354. doi: 10.1016/j.carbon.2015.08.050
- (83) Guo, J.; Wen, Z.; Wang, Q.; Jin, J.; Ma, G. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 19815. doi: 10.1039/C5TA04510J
- (84) Qu, Y.; Zhang, Z.; Lai, Y.; Liu, Y.; Li, J. *Solid State Ionics* **2015**, 274, 71. doi: 10.1016/j.ssi.2015.03.007
- (85) Yang, J.; Gao, H.; Ma, D.; Zou, J.; Lin, Z.; Kang, X.; Chen, S. *Electrochim. Acta* **2018**, 264, 341. doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.105
- (86) Suo, L.; Zhu, Y.; Han, F.; Gao, T.; Luo, C.; Fan, X.; Hu, Y.; Wang, C. *Nano Energy* **2015**, 13, 467. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.02.021
- (87) Wu, F.; Lee, J. T.; Zhao, E.; Zhang, B.; Yushin, G. *ACS Nano* **2015**, 10, 1333. doi: 10.1021/acs.nano.5b06716
- (88) Zhou, G.; Paek, E.; Hwang, G. S.; Manthiram, A. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1501355. doi: 10.1002/aenm.201501355
- (89) Hwa, Y.; Zhao, J.; Cairns, E. J. *Nano Lett.* **2015**, 15, 3479. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00820
- (90) Wang, L.; Wang, Y.; Xia, Y. Y. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1551. doi: 10.1039/C5EE00058K
- (91) Wu, F.; Lee, J. T.; Xiao, Y.; Yushin, G. *Nano Energy* **2016**, 27, 238. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.07.012
- (92) Zhang, Z.; Jiang, S.; Lai, Y.; Li, J.; Song, J.; Li, J. *J. Power Sources* **2015**, 284, 95. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.019
- (93) Li, X.; Liang, J.; Zhang, K.; Hou, Z.; Zhang, W.; Zhu, Y.; Qian, Y. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 3181. doi: 10.1039/c5ee01470k
- (94) Luo, W.; Huang, L.; Guan, D. D.; He, R. H.; Li, F.; Mai, L. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, 32, 1999. [罗雯, 黄磊, 关豆豆, 贺汝涵, 李枫, 麦立强. 物理化学学报, **2016**, 32, 1999.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201605032
- (95) Wei, Y.; Tao, Y.; Kong, Z.; Liu, L.; Wang, J.; Qiao, W.; Ling, L.; Long, D. *Energy Storage Mater.* **2016**, 5, 171. doi: 10.1016/j.ensm.2016.07.005
- (96) Sun, F.; Cheng, H.; Chen, J.; Zheng, N.; Li, Y.; Shi, J. *ACS Nano* **2016**, 10, 8289. doi: 10.1021/acs.nano.6b02315
- (97) Li, Z.; Zhang, J.; Guan, B. Y.; Lou, X. W. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 16003. doi: 10.1002/anie.201709176
- (98) Li, Z.; Zhang, J.; Wu, H. B.; Lou, X. W. D. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1700281. doi: 10.1002/aenm.201700281
- (99) Choi, D. S.; Yeom, M. S.; Kim, Y.; Kim, H.; Jung, Y. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 2149. doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b03001
- (100) Xu, G.; Ma, T.; Sun, C.; Luo, C.; Cheng, L.; Ren, Y.; Heald, S. M.; Wang, C.; Curtiss, L.; Wen, J.; et al. *Nano Lett.* **2016**, 16, 2663. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b00318
- (101) Cui, Y.; Abouimrane, A.; Sun, C.; Ren, Y.; Amine, K. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5576. doi: 10.1039/C4CC00934G
- (102) Luo, C.; Xu, Y.; Zhu, Y.; Liu, Y.; Zheng, S.; Liu, Y.; Langrock, A.; Wang, C. *ACS Nano* **2013**, 7, 8003. doi: 10.1021/nn403108w
- (103) Yang, C.; Xin, S.; Yin, Y.; Ye, H.; Zhang, J.; Guo, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8363. doi: 10.1002/anie.201303147
- (104) Wu, C.; Yuan, L.; Li, Z.; Yi, Z.; Zeng, R.; Li, Y.; Huang, Y. *Sci. Chi. Mater.* **2015**, 58, 91. doi: 10.1007/s40843-015-0030-9
- (105) Ye, H.; Yin, Y.; Zhang, S.; Shi, Y.; Liu, L.; Zeng, X.; Wen, R.; Guo, Y.; Wan, L. *Nano Energy* **2017**, 36, 411. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.056
- (106) Zhou, Y.; Li, Z.; Lu, Y. *Nano Energy* **2017**, 39, 554. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.07.038
- (107) Zhang, Z.; Zhang, Z.; Zhang, K.; Yang, X.; Li, Q. *RSC Adv.* **2014**, 4, 15489. doi: 10.1039/C4RA00446A
- (108) Lee, J. T.; Kim, H.; Nitta, N.; Eom, K.; Lee, D.; Wu, F.; Lin, H.; Zdyrko, B.; Cho, W. I.; Yushin, G. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 18898. doi: 10.1039/C4TA04467C
- (109) Gu, X.; Tong, C.; Rehman, S.; Liu, L.; Hou, Y.; Zhang, S. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2016**, 8, 15991. doi: 10.1021/acsami.6b02378
- (110) Fang, R.; Zhou, G.; Pei, S.; Li, F.; Cheng, H. M. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3667. doi: 10.1039/c5cc00089k