

ZnSe/CoSe/SnSe@NC 纳米立方体制备及其储钾性能

孙 浩¹, 刘晓静², 颜 波¹, 杨学林^{1,2}

(1. 三峡大学电气与新能源学院, 湖北省微电网创新协同中心, 湖北 宜昌 443002;

2. 三峡大学分析测试中心, 湖北 宜昌 443002)

摘 要: 通过水热法首次合成了含有 Zn、Co、Sn 3 种金属元素的氢氧化物, 后经强碱刻蚀、聚多巴胺包覆以及碳化和硒化成功制备出氮掺杂碳包覆 ZnSe/CoSe/SnSe 材料。该复合物用作钾离子电池负极时, 多元金属硒化物内核表现出增强的电化学活性, 且结构中的空腔缓解了循环时的体积效应; 同时, 导电包覆层外壳有效提升了材料电导率, 并防止了钾化时活性物质粉化团聚。结果与原始材料相比, ZnSe/CoSe/SnSe@NC 表现出更优异的储钾性能, 其在 1 A/g 电流密度下经 800 次循环后, 放电比容量仍高达 193 mA·h/g。本工作对高性能钾离子电池负极材料的设计与构筑具有指导意义。

关键词: 钾离子电池; 负极材料; 金属硒化物; 中空核壳结构; 包覆改性

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1707-09

网络出版时间: 2023-06-07



Preparation and Potassium Storage of ZnSe/CoSe/SnSe@NC Nanocubes

SUN Hao¹, LIU Xiaojing², YAN Bo¹, YANG Xuelin^{1,2}

(1. College of Electrical Engineering & New Energy, Hubei Provincial Collaborative Innovation Center for New Energy Microgrid, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China; 2. Analysis and Testing Center, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China)

Abstract: To explore the potassium storage potentials of polymetallic selenides, nitrogen-doped carbon coated ZnSe/CoSe/SnSe materials was synthesized by a hydrothermal method. The core of polymetallic selenides exhibits an enhanced electrochemical activity, and a cavity in the structure alleviates the volume effect upon cycle when this compound serves as anode materials of potassium-ion batteries. Meanwhile, the conductive coating shell effectively improves the material conductivity and prevents the active substance from agglomeration during potassium storage. Compared with the uncoated material, ZnSe/CoSe/SnSe@nitrogen-doped carbon material has a better potassium storage performance. The discharge specific capacity still maintains 193 mA·h/g after 800 cycles at a current density of 1 A/g. This work could provide a guide for the design and construction of high-performance potassium ion battery anode materials.

Keywords: potassium-ion batteries; anode materials; metallic selenides; yolk-shell structure; coating modification

钾离子电池因钾储量丰富、价格低廉, 特别是其电极电位可与金属锂相比拟, 且溶剂化后具有更小的 Stokes 半径, 使其在规模化储能领域具有极佳

应用前景^[1-4]。近来, 金属硒化物用作钾离子电池负极材料备受关注, 源于其兼备电子电导率高、电化学活性大和氧化还原可逆性好等优点^[5-10]。然而,

收稿日期: 2023-03-10。 修订日期: 2023-03-25。

基金项目: 国家自然科学基金(51772169)。

第一作者: 孙 浩(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘晓静(1992—), 女, 助理实验师;

杨学林(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-10. Revised date: 2023-03-25.

First author: SUN Hao (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 1181949695@qq.com

Correspondent author: LIU Xiaojing (1992—), female, Assistant Experimentalist;

YANG Xuelin (1973—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: liuxiaojing@ctgu.edu.cn;

xlyang@ctgu.edu.cn

由于钾离子半径较大,金属硒化物储钾时反应动力学迟缓且存在明显的体积效应,其倍率性能和循环稳定性欠佳,此极大地限制了其发展应用^[11–14]。

纳米化和导电包覆是改善金属硒化物电化学性能的有效措施^[15–23]。如 Liu 等^[15]将 CoSe 纳米颗粒(10~100 nm)成功封装于碳纳米棒中,有效缓解了材料储钾的体积效应和团聚现象,使其在 2.0 A/g 电流密度下循环 500 圈,放电容量高达 282 mA·h/g。Na 等^[20]通过静电纺丝工艺构筑了碳基 ZnSe 三维多孔复合纤维,其在 0.5 A/g 电流密度下,经 1000 次循环后可逆容量为 270 mA·h/g。除了上述策略,异质结或多组元设计因材料间储钾电位不同,能起到自支撑、自缓冲作用,也被认为是有效的改性手段^[24–25]。如 Jo 等^[24]报道称氮掺杂碳包覆改性 CoSe₂/SnSe₂ 材料具有较佳的稳定性,其在 0.5 A/g 电流密度下循环 200 圈放电比容量达 370 mA·h/g。尽管上述方法均能有效提升金属硒化物储钾性能,但鲜有研究构筑空心结构的三金属硒化物碳基复合材料。

据此,本工作通过水热法首次合成了含有 Zn、Co、Sn 3 种金属的氢氧化物前驱体,并通过强碱刻蚀、聚多巴胺包覆、硒化和碳化制备出中空的 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 复合材料。该材料用作钾离子电池负极,较之直接硒化得到的 ZnSe/CoSe/SnSe 材料拥有更高的比容量及更优的循环稳定性。

1 实验

1.1 材料制备

制备金属氢氧化物:将 4.5 g 氢氧化钠(麦克林,质量分数 99.5%)加入 100 mL 溶解有 0.79 g 四氯化锡(阿拉丁,质量分数 99.99%)去离子水中,配制成溶液 A;再取 0.26 g 六水氯化钴(阿拉丁,99.99%)、0.24 g 氯化锌(麦克林,质量分数 99%)和 0.56 g 柠檬酸钠(阿拉丁,分析纯)溶于 50 mL 去离子水中配成溶液 B。将 A 和 B 溶液混合,并于 95 °C 水热反应 3 h,待自然冷却经真空抽滤、洗涤、干燥后收集沉淀。取 0.3 g 沉淀物分散于 60 mL 去离子水中,在搅拌条件下加入 8 g 氢氧化钠,刻蚀 10 min,即可获得中空金属氢氧化物前驱体。

制备硒化物:将 0.16 g 前驱体分散于 200 mL 溶解有 0.16 g 盐酸多巴胺(麦克林, PDA)的 Tris 缓冲溶液(20 mmol/L)中,反应 10 h 收集沉淀,再取其 0.4 g 放入磁舟并置于管式炉气流下游,另在上游放置 0.28 g 硒粉,在氩气流下以 5 °C/min 升温至 550 °C

保温 2 h,可制得 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 材料。采用上述工艺方法处理未经 PDA 包覆的前驱体,即可获得 ZnSe/CoSe/SnSe 材料。

1.2 材料表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, SmartLab, 日本理学)研究样品物相结构;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800, 日本电子)和高分辨透射电子显微镜(TEM, F200, 日本电子)研究产物形貌和结构。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Axis Supra, 日本岛津)分析产物表面微区化学组成和特性;同步热分析仪(STA 449 F5, 德国耐驰)和激光共聚焦 Raman 光谱仪(DXR, 美国赛默飞世尔)研究材料成分特性。

1.3 电化学测试

首先,称取活性材料、羧甲基纤维素(国药, CMC)和乙炔黑(质量比 7:2:1),用去离子水辅助研磨调制成浆料,均匀刮涂到铜箔上,于 120 °C 下真空干燥 12 h;然后,经裁片后转移到氩气干燥手套箱(上海米开罗那-Super1220/750 型)中作为研究电极,钾片作为参比电极和对电极,玻璃纤维膜作为隔膜, KP-017(1.0M KPF₆ in DME, 多多试剂)作为电解液,组装成扣式电池;最后,采用蓝电测试系统(LAND CT2001A)对静置电池进行充放电测试,采用电化学工作站(上海辰华 CHI614)采集循环伏安(CV)曲线。

2 结果与讨论

2.1 材料的物理表征

图 1a 为合成样品的 XRD 谱。通过与 ZnSe、CoSe 和 SnSe 标准卡片对比可知,目标产物经包覆改性前后均具有较高的纯度,未观察到明显的杂质衍射峰,说明包覆未改变物相组成,包覆层存在仅略微降低了材料结晶度。热重曲线(图 2b)显示, ZnSe/CoSe/SnSe@NC 复合材料中碳的质量分数约为 8.6%。图 1c 对比了合成样品的 Raman 光谱。较之原始样品,包覆改性样品出现了明显的 D 峰(1350 cm⁻¹)和 G 峰(1580 cm⁻¹)^[28–31],且其强度比约为 1.3:1.0,预示碳包覆层存在明显的缺陷,此有利于增加材料的储钾活性与位点。

为进一步揭示包覆材料的结构特性,图 2 展示了 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 样品的 XPS 结果。如图 2a(Zn 2p 精细谱)所示,位于 1 022.3 eV 和 1 024.8 eV 的 2 个特征峰,分别对应 Zn²⁺ 2p_{1/2} 和 Zn²⁺ 2p_{3/2},表明材料中 Zn²⁺ 的存在^[14, 26]。图 2b 中 Co 2p 精细谱处于 781.2 eV 和 797.1 eV 的 2 个特征峰分别对应 Co²⁺ 2p_{3/2} 和 Co²⁺ 2p_{1/2}^[15, 22, 27]。

图 2c 中 Sn 3d 谱位于 487.3 eV 和 495.9 eV 的 2 个特征峰归属于 $\text{Sn}^{2+} 3d_{3/2}$ 和 $\text{Sn}^{2+} 3d_{5/2}$ [19, 21]。此外, Se 3d 精细谱(图 2d)中, 居于 54.0、56.5 eV 和 59.7 eV 的特征峰可与金属硒化物 $\text{Se} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Se} 3d_{3/2}$ 以及 Se—O 键相匹配 [16, 29]。特别是, N 1s 谱(图 2e)在

398.5、400.6 eV 和 402.2 eV 清楚地呈现了吡啶、吡咯和石墨化 N 的特征峰 [10, 13], 说明碳包覆层被成功掺杂了氮元素。同时, 去卷积 C 1s 高分辨谱(图 2f)存在明显的 C—N 键(287.1 eV), 亦证明了碳实现了氮掺杂 [8, 24]。

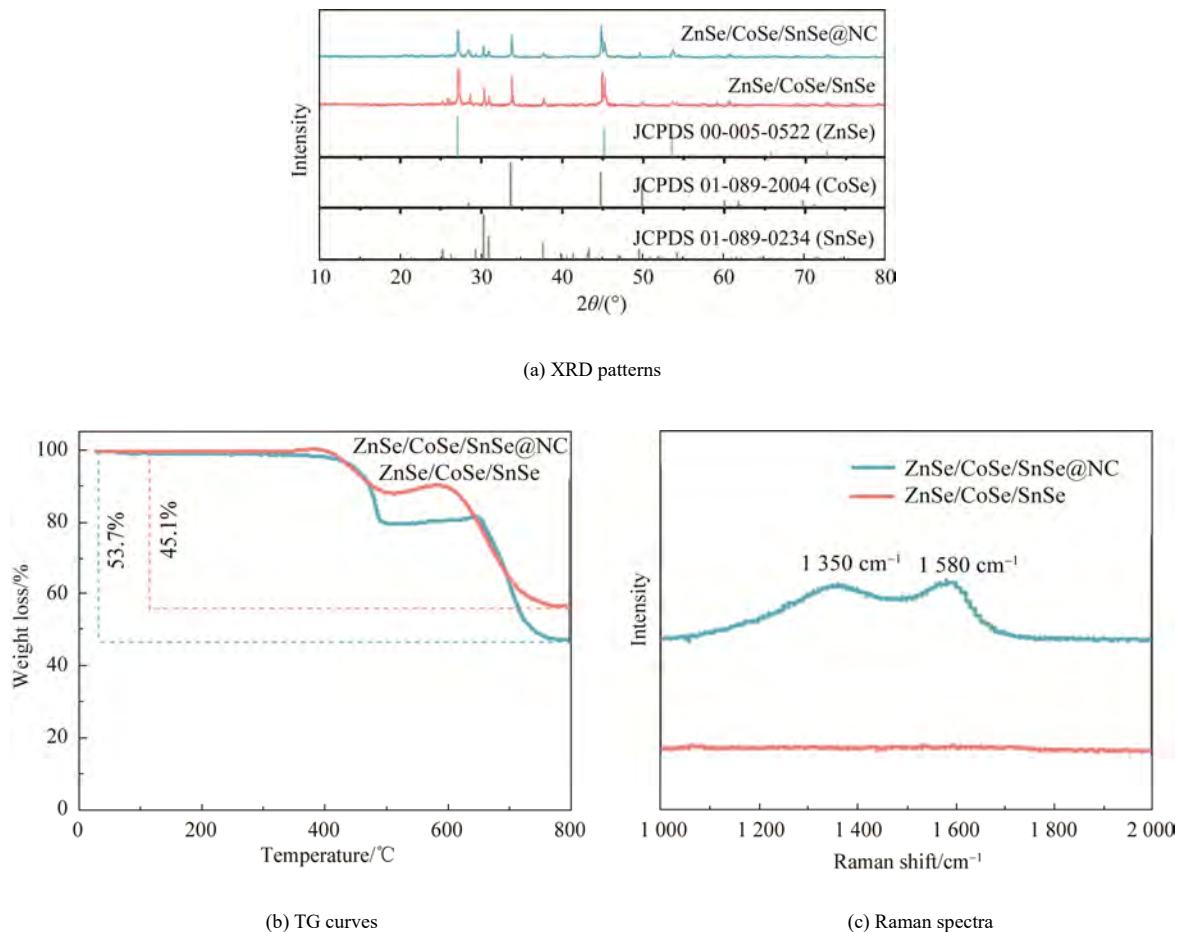


图 1 样品的 XRD 谱、TG 曲线、及 Raman 光谱
Fig. 1 XRD patterns, TG curves and Raman spectra of samples

图 3a~图 3c 为制备的实心金属氢氧化物样品的 SEM 照片。由图 3 可见, 样品具有均匀的形貌(图 3a), 并呈现立方体状(图 3b), 且其平均直径约 600 nm (图 3c)。图 3d~图 3f 为氢氧化钠刻蚀后样品的 SEM 照片。不难发现, 金属氢氧化物仍具有均匀一致的尺寸; 特别是, 图 3e 中少数破裂立方体清楚地表明: 样品经刻蚀后呈现中空结构特征。经刻蚀处理后, 氢氧化物样品质量减少约三分之一, 此亦证明经刻蚀处理成功制备出空心结构前驱体。图 3g~图 3i 为制备 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 样品的 SEM 照片。由图 3g 和图 3h 可见, 碳化和硒化后样品维持了前驱体规则均匀的立方体形貌, 且中空结构未遭破坏; 图 3i 进一步

揭示碳层均匀地包覆在立方体表面, 尤其是与空心前驱体相比(图 3f), 包覆后样品表面更加光滑。通常, 碳包覆层可有效增强材料电子电导率并防止钾化诱导的二次团聚, 同时空腔可提供钾化体积变化的缓冲空间 [11, 22]。上述结构特征可通过目标产物的 TEM 照片进一步得到验证。由图 4a 可见, ZnSe/CoSe/SnSe@NC 具有明显的空腔。图 4b 观察到间距为 0.293、0.267 nm 和 0.327 nm 的晶格条纹, 可分别与 SnSe (111)晶面, ZnSe (111)晶面和 CoSe (101)晶面对应。特别是, 样品元素映射图 4c 也进一步证实了复合样品中 Zn、Co、Sn、Se 元素均匀的存在以及 N 元素成功掺杂到碳层所呈现的最终效果。

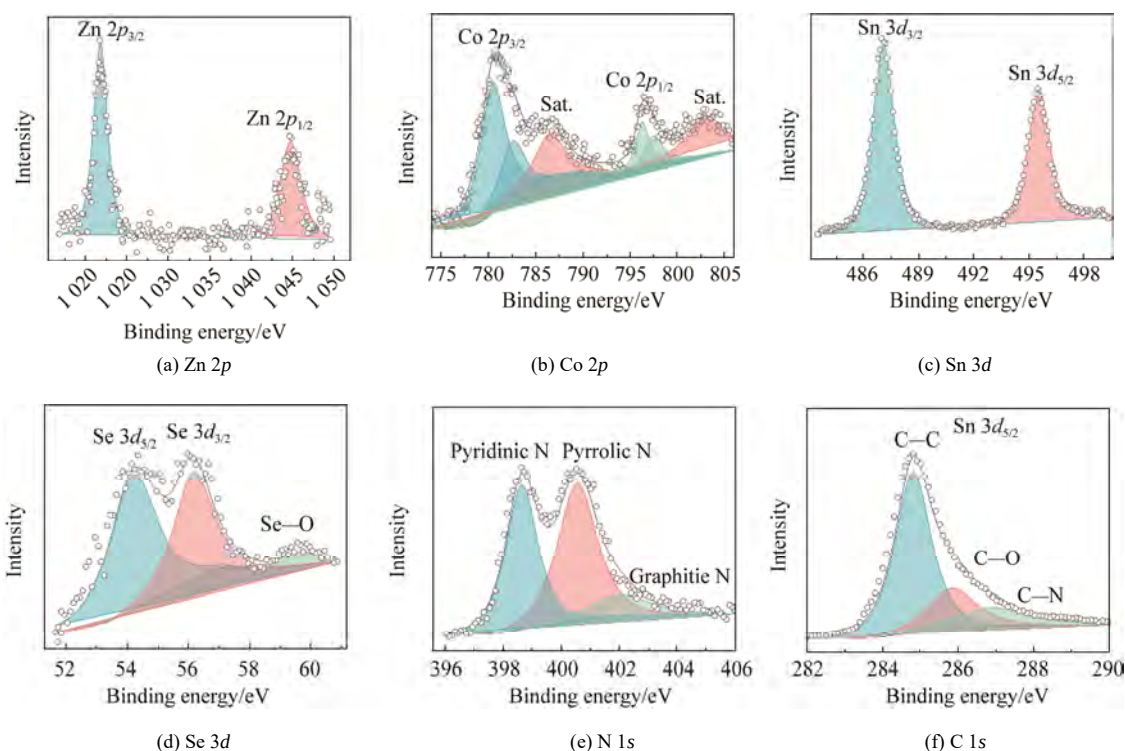


图2 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 材料的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra of ZnSe/CoSe/SnSe@NC materials

2.2 钾电性能

图 5a 为 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 电极在扫描速率 0.2 mV/s 下采集的 CV 曲线。图 5a 首次循环在 0.3 V 出现了较强的阴极峰，且该峰在后续循环中消失，这主要与电解质还原分解和固体电解质界面(SEI)膜形成有关^[16, 29]。2.5 V 出现的氧化峰与电解液和电极表面发生氧化反应所致。此外，测试电极后续 CV 曲线重叠度较高，表明该材料初始周期内具有良好的循环稳定性。与原始 ZnSe/CoSe/SnSe 电极 CV 曲线(图 5c)相比较，不难发现改性电极在低电位下具有更加明显且尖锐的峰型，说明其具有更高的电化学反应活性。图 5b 为 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 电极在电流密度 0.1 A/g 下获得的充放电曲线。在 0.01~3.00 V 电压区间内，首次放电在 0.4 V 出现的电压平台与 CV 中观察到的尖锐还原峰相一致；特别是，CV 曲线中出现的可逆氧化还原峰在充放电曲线中均较好地呈现。另外，该电极首次放电比容量可达 518 mA·h/g，首次 Coulombic 效率(CE)约为 71.1%。首次 Coulombic 效率偏低主要与 SEI 膜生成有关。然而，原始电极虽首次放电比容量超过 500 mA·h/g，但其 CE 仅为 49.8%(图 5d)。图 6a 为氮掺杂碳包覆和未包覆 ZnSe/CoSe/SnSe 电极的倍率性能。在 0.1、0.2、0.5、1.0 A/g 和 2.0 A/g 测试条件下，ZnSe/CoSe/SnSe@NC 提供的放电比容量分

别为 374、310、242、187 mA·h/g 和 135 mA·h/g。注意到，当电流密度折返回 0.1 A/g 时，包覆材料的可逆容量能够恢复到初始水平。与之相比，原始 ZnSe/CoSe/SnSe 电极在 0.1、0.2、0.5、1.0 A/g 和 2.0 A/g 时的实际比容量均较低，分别为 325、274、215、160 mA·h/g 和 105 mA·h/g。特别是，当测试电流重返 0.1 A/g 时，其放电比容量仅约 196 mA·h/g，明显低于改性电极，说明包覆显著提升了三金属硒化物材料的可逆容量和循环稳定性。ZnSe/CoSe/SnSe@NC 性能的提升可主要归因于：碳壳层有效改善了硒化物的电导率，同时作为保护层防止了活性物质粉化团聚^[26]。图 6b 为 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 电极与现有报道中硒化物负极储钾性能对比图。由图 6b 可见，诸多材料中 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 复合负极在倍率容量和循环稳定性上均具有一定优势。为了进一步证实该结论，图 6c 展示了测试电极在 1 A/g 电流密度下的长循环性能。结果表明：ZnSe/CoSe/SnSe@NC 材料经 800 圈循环后容量保持为 191 mA·h/g，容量保持率高达 89.5%；反之，ZnSe/CoSe/SnSe 电极经 800 圈长循环后比容量仅为 87 mA·h/g，容量保持率为 45.7%。此外，2 种电极初始循环过程中均有容量上升趋势，这与循环过程中电解液浸润极片导致的缓慢活化有关。另一方面，由于体积效应导致活性比表面积增

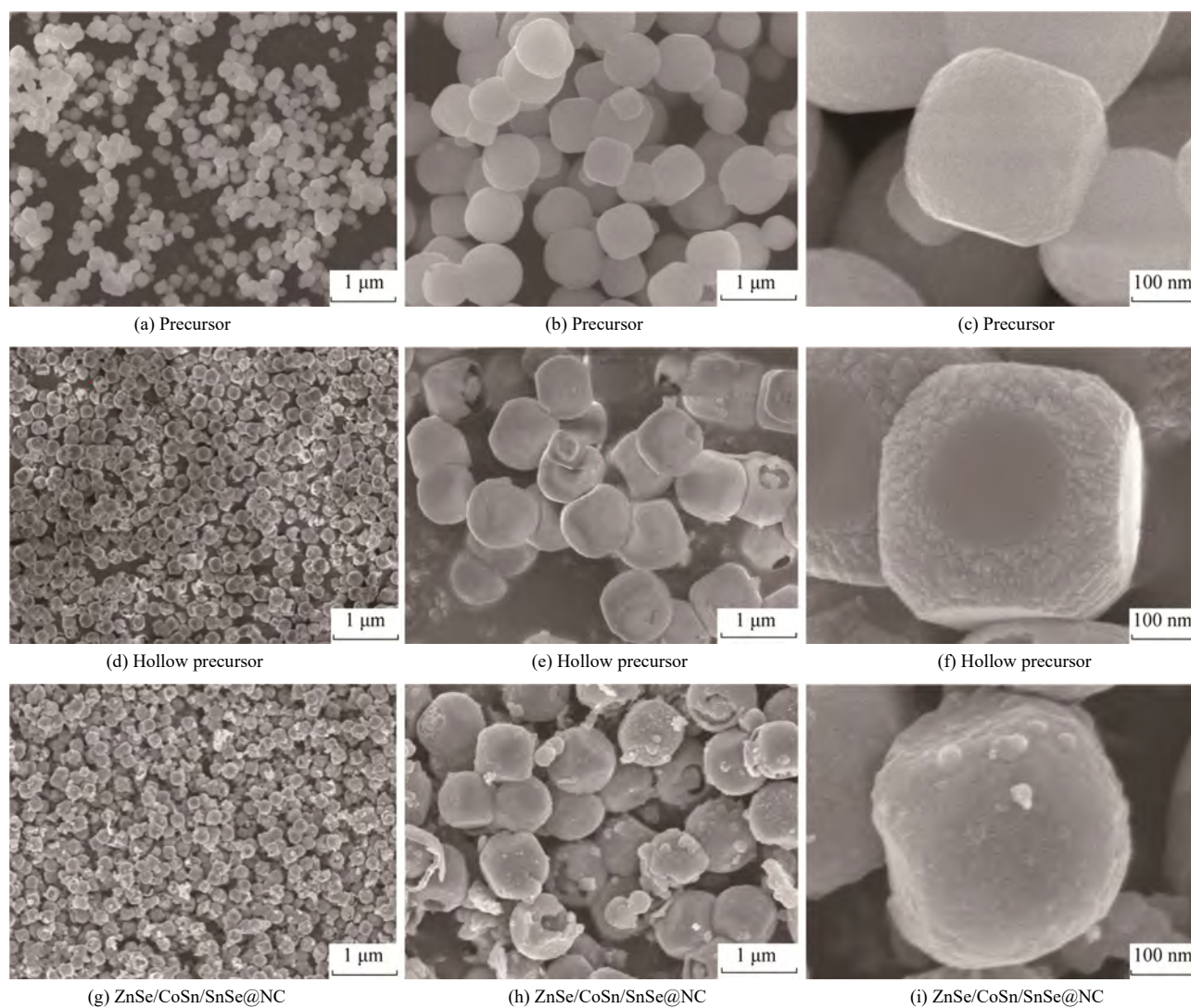


图 3 合成过程中样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the samples during the synthesis process

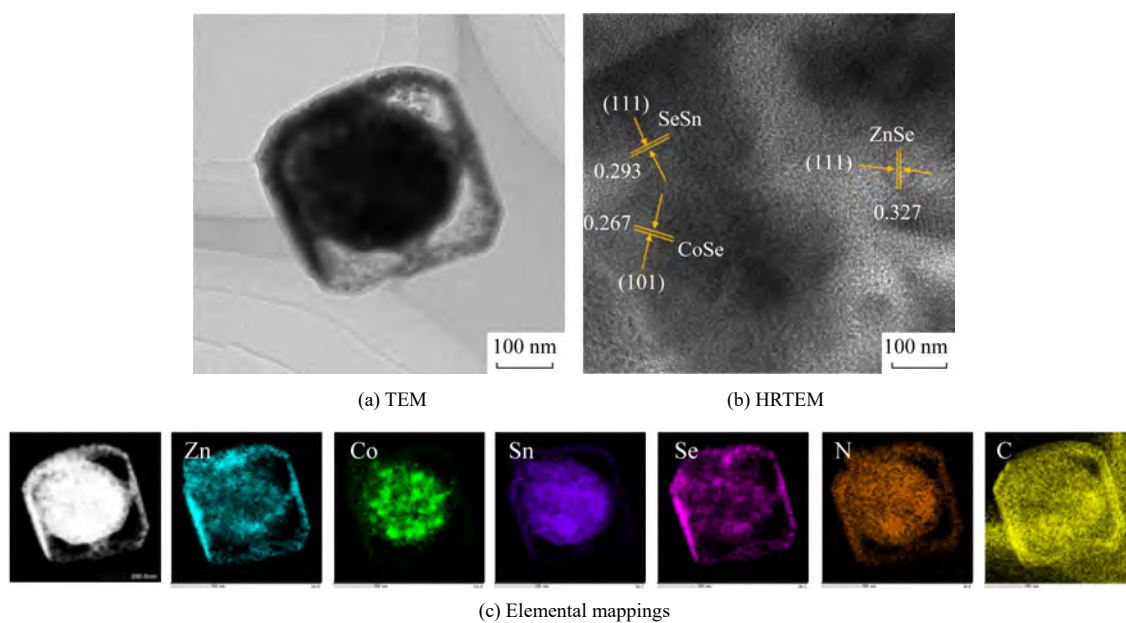
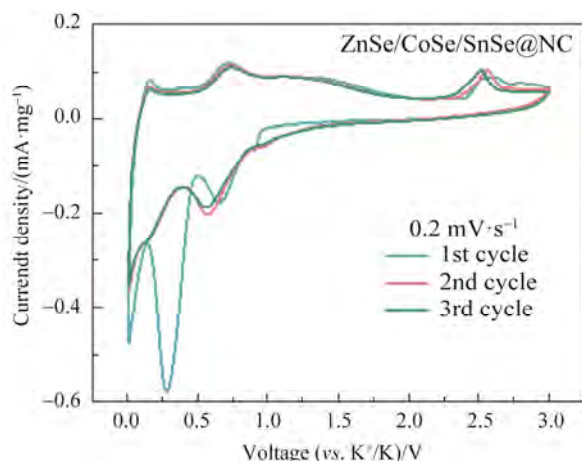


图 4 ZnSe/CoSn/SnSe@NC 的 TEM 照片和元素分布图

Fig. 4 TEM images and elemental mappings of ZnSe/CoSn/SnSe@NC

加, 也会促使容量上升, 但亦会导致更加明显的副反应。因此, 包覆改性材料避免了直接与电解液接触, 副反应较弱而有利于容量平稳输出; 而原始材料由于 SEI 膜不稳定, 其生长变厚引起的电阻增加, 易导致可逆容量降低。上述结论可进一步通过 2 种电极循环后的 SEM 照片得到证实。如图 7a 所示, 在 1 A/g 电流密度下循环 100 圈后, ZnSe/CoSe/SnSe@NC 材料结构粉碎现象较少, 且基本维持了立方体形貌; 反之, ZnSe/CoSe/SnSe 电极粉化、团聚现象比较严重且外观出现了一定程度的畸变(图 7b)。为了进一步揭示 2 种材料电化学性能差异, 对其反应动力学进行了研究。图 8a 为 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 电极分别在 0.2、0.4、0.6、0.8 mV/s 和 1.0 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线。随着扫描速率的增加, 氧化峰逐渐向高电位偏移, 还原峰逐渐向低电位偏移, 预示电极极化程度逐步加剧。然而, 根据响应电流(i)和扫描速率(v)之间的关系:

$$i = a v^b \quad (1)$$

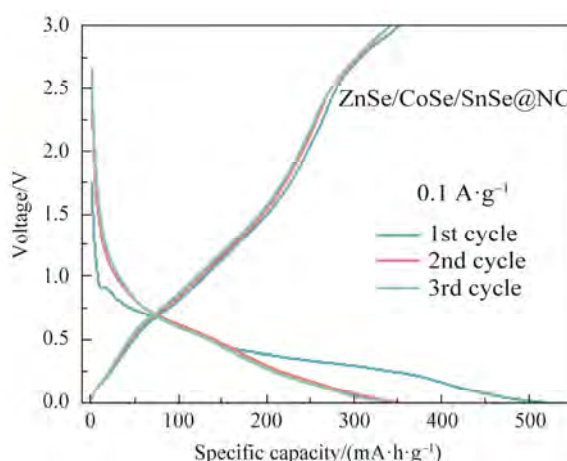


(a) CV curves

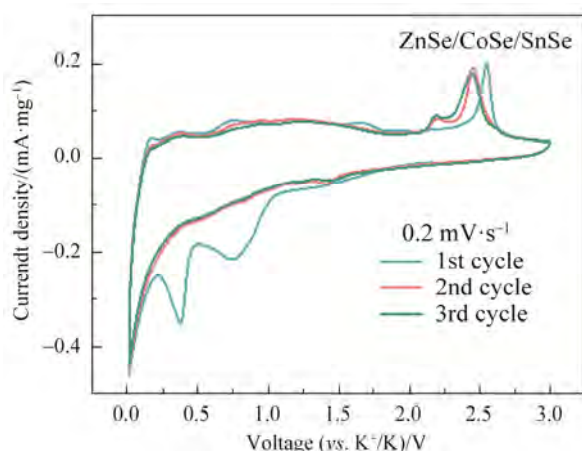
$\lg(i) = b \cdot \lg(a) + \lg(v)$ (2)
式中: a 、 b 为可调常数; i 为电流数值; v 为扫描速率。 b 值的大小可通过拟合得出^[30]。当 b 值接近 0.5 时, 表明电化学反应由扩散控制主导; 当 b 值接近 1.0 时, 表明电化学反应由电容控制主导。如图 8b 所示, 改性电极拟合得到的 b 值介于 0.5 和 1.0 之间, 说明是混合控制。据此, 由公式:

$$i = k_1 \cdot v + k_2 \cdot v^{1/2} \quad (3)$$

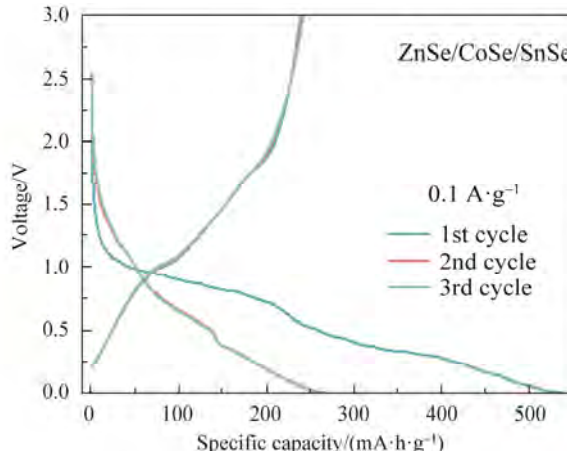
其中: k_1 、 k_2 为可调参数; v 为不同电压密度下的扫描速率; $k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$ 分别表示电容和离子扩散的贡献。计算表明: ZnSe/CoSe/SnSe@NC 电极在 1.0 mV/s 扫描速率下, 电容贡献占比为 76.3% (图 8c); 随着扫描速率增加, 电容贡献的占比数值依次递增。当扫描速率从 0.2、0.4、0.6、0.8 mV/s 递增到 1.0 mV/s 时, 电容贡献占比分别从 59.3%、65.3%、70.3%、73.7% 递增到 76.3%。然而, 在相同条件下, 通过对原始 ZnSe/CoSe/SnSe 电极测试分析表明, 在扫描速率为 0.2、0.4、0.6、0.8 mV/s 和 1.0 mV/s 时,



(b) Charge-discharge curves



(c) CV curves



(d) Charge-discharge curve

图 5 2 种材料的 CV 及前 3 圈充放电曲线
Fig. 5 CV and the first three charge-discharge curves of the two materials

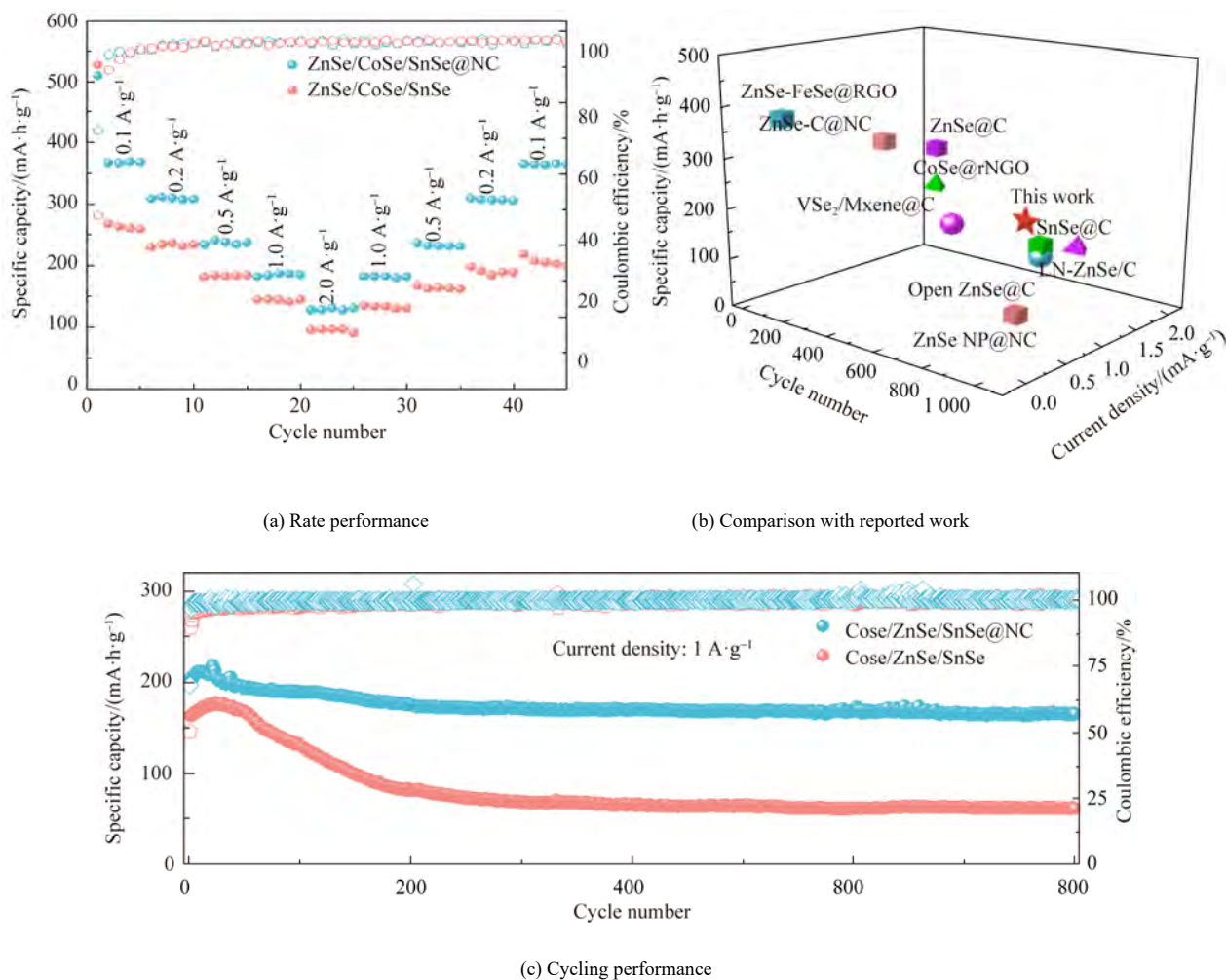


图 6 材料的倍率、对比其他工作及长循环性能
Fig. 6 Rate of material, comparison of other work and long cycle performance

计算出的电容贡献占比分别为 37.0%、43.3%、49.0%、53.1%和 56.5% (图 8e~图 8h), 上述数值均明显低于包覆改性电极, 说明碳包覆有效改善了三

金属硒化物的储钾反应动力学, 使其更多地受电容控制, 较少受扩散控制的影响, 故而表现出最佳的储钾性能。

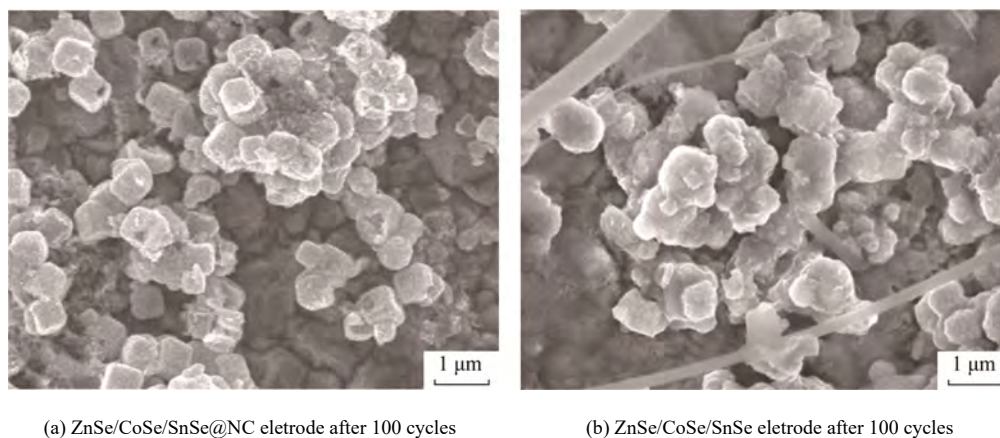
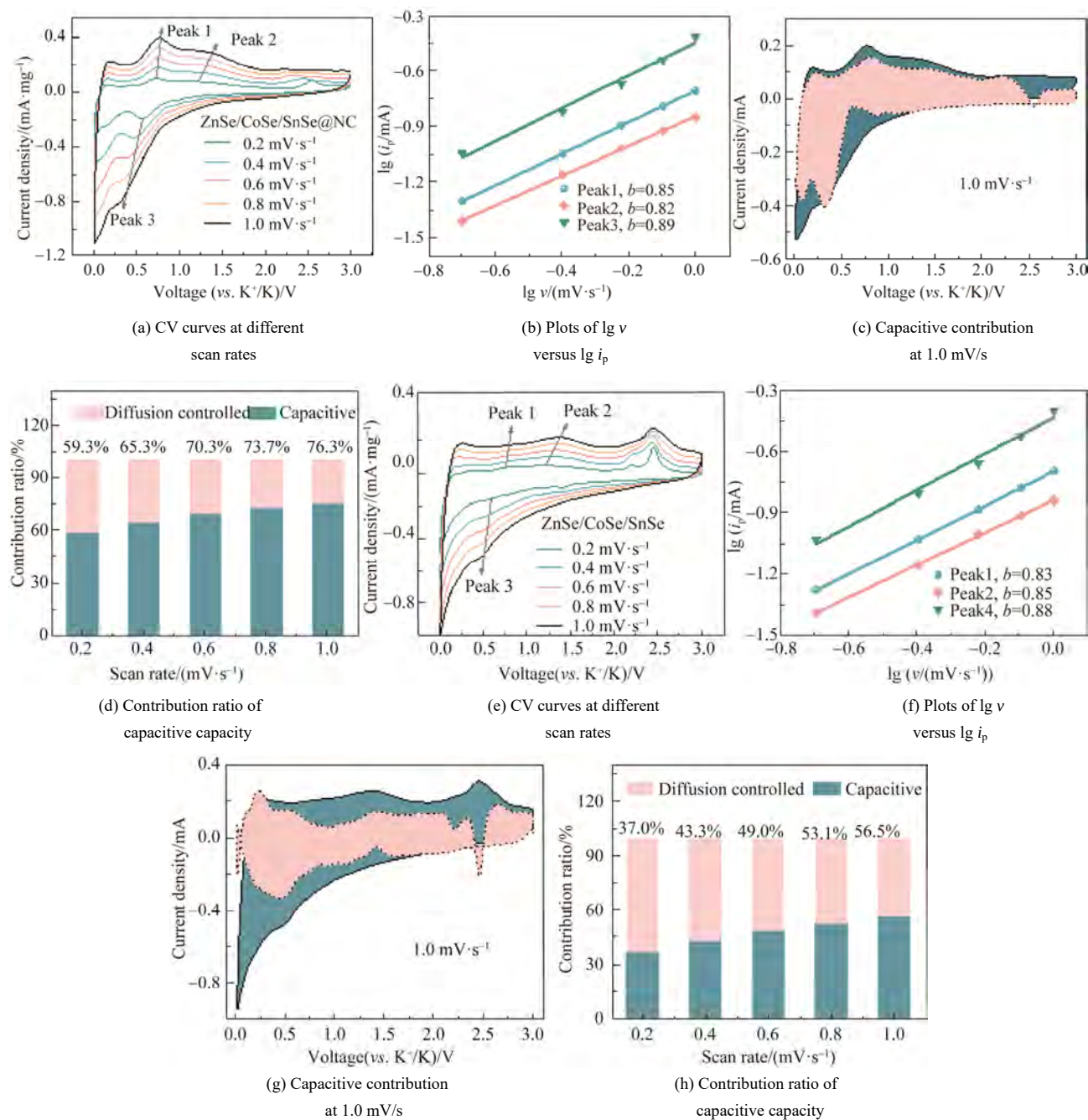


图 7 2 种材料循环后的 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of two materials after cycling



v is scan rate; i_p is peak current.

图8 2种材料不同扫速下的 CV 曲线及电容贡献分析

Fig. 8 CV curves and capacitance contribution analysis of two materials at different scan rates

3 结论

基于纳米化、导电包覆和多元化设计对电极性能的改善作用,通过可控的合成工艺首次制备出立方形貌尺寸均匀的 ZnSe/CoSe/SnSe@NC 复合材料。研究表明:碳包覆修饰层主要起改善材料电子电导率和维持材料结构稳定性的作用,其存在并不影响内核金属硒化物的物相组成。电化学性能测试显示,较之原始电极,该改性电极具有更佳

的倍率容量和循环稳定性,其在 1 A/g 电流密度下经 800 次循环后,放电比容量仍高达 193 mA·h/g,这主要由复合材料受电容控制占主导所致。

参考文献:

- [1] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Recent progress in rechargeable potassium batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(43): 1802938.
- [2] RAJAGOPALAN R, TANG Y, JI X, et al. Advancements and challenges in potassium ion batteries: A comprehensive review[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(12): 1909486.

- [3] WU X Y, LEONARD D P, JI X L. Emerging non-aqueous potassium-ion batteries: Challenges and opportunities[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(12): 5031–5042.
- [4] ZHANG W C, MAO J F, LI S A, et al. Phosphorus-based alloy materials for advanced potassium-ion battery anode[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(9): 3316–3319.
- [5] SHEN Y P, LIU J, LI X Y, et al. Two-dimensional T-NiSe₂ as a promising anode material for potassium-ion batteries with low average voltage, high ionic conductivity, and superior carrier mobility[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2019, 11(39): 35661–35666.
- [6] YE J J, CHEN Z Z, ZHENG Z Q, et al. Rationally designed hollow carbon nanospheres decorated with S, P co-doped NiSe₂ nanoparticles for high-performance potassium-ion and lithium-ion batteries[J]. *J Energy Chem*, 2023, 78: 401–411.
- [7] ZHANG H W, XIONG D P, XU C H, et al. VSe₂/MXene composite with hierarchical three-dimensional structure encapsulated in dopamine as an anode for potassium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2022, 421: 140487.
- [8] SHEN Q, JIANG P J, HE H C, et al. Encapsulation of MoSe₂ in carbon fibers as anodes for potassium ion batteries and nonaqueous battery-supercapacitor hybrid devices[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(28): 13511–13520.
- [9] ZHANG X Q, XIONG Y L, ZHANG L, et al. Hierarchical interlayer-expanded MoSe₂/N–C nanorods for high-rate and long-life sodium and potassium-ion batteries[J]. *Inorg Chem Front*, 2021, 8(5): 1271–1278.
- [10] DENG J H, HUANG X L, GAO W, et al. 3D carbon framework-supported FeSe for high-performance potassium ion batteries[J]. *Sustain Energy Fuels*, 2020, 4(9): 4807–4813.
- [11] LIU Y, YANG C, LI Y, et al. FeSe₂/nitrogen-doped carbon as anode material for potassium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, 393: 124590.
- [12] DONG C F, WU L Q, HE Y Y, et al. Willow-leaf-like ZnSe@N-doped carbon nanoarchitecture as a stable and high-performance anode material for sodium-ion and potassium-ion batteries[J]. *Small*, 2020, 16(47): e2004580.
- [13] HU J Y, WANG H W, WANG S W, et al. Electrochemical deposition mechanism of sodium and potassium[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 36: 91–98.
- [14] GAO L, CHEN G H, ZHANG L L, et al. Dual carbon regulated yolk-shell ZnSe microsphere anode materials towards high performance potassium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2022, 425: 140717.
- [15] LIU Y Z, DENG Q, LI Y P, et al. CoSe@N-doped carbon nanotubes as a potassium-ion battery anode with high initial coulombic efficiency and superior capacity retention[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 1121–1132.
- [16] TAO J M, YAN Z R, WANG D Y, et al. Rational designing of MoSe₂ nanosheets in carbon framework for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 448: 137658.
- [17] LIN H, LI M, YANG X, et al. Nanosheets-assembled CuSe crystal pillar as a stable and high-power anode for sodium-ion and potassium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(20): 1900323.
- [18] WANG J M, WANG B B, LIU X J, et al. Prussian blue analogs (PBA) derived porous bimetal (Mn, Fe) selenide with carbon nanotubes as anode materials for sodium and potassium ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, 382: 123050.
- [19] VERMA R, DIDWAL P N, NGUYEN A G, et al. SnSe nanocomposite chemically-bonded with carbon-coating as an anode material for K-ion batteries with outstanding capacity and cyclability[J]. *Chem Eng J*, 2021, 421: 129988.
- [20] NA J H, KANG Y C, PARK S K. Electrospun MOF-based ZnSe nanocrystals confined in N-doped mesoporous carbon fibers as anode materials for potassium ion batteries with long-term cycling stability[J]. *Chem Eng J*, 2021, 425: 131651.
- [21] LIU P, HAN J, ZHU K J, et al. Heterostructure SnSe₂/ZnSe@PDA nanobox for stable and highly efficient sodium-ion storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(24): 2000741.
- [22] ZHOU Y, TIAN R, DUAN H N, et al. CoSe/Co nanoparticles wrapped by *in situ* grown N-doped graphitic carbon nanosheets as anode material for advanced lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 399: 223–230.
- [23] FAN H S, YU H, ZHANG Y F, et al. 1D to 3D hierarchical iron selenide hollow nanocubes assembled from FeSe₂@C core-shell nanorods for advanced sodium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 48–55.
- [24] JO D Y, PARK S K. Constructing hollow CoSe₂/SnSe₂ heterostructures covered with N-doped carbon shell for high-efficiency potassium-ion storage[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 571: 151293.
- [25] HSIEH Y Y, TUAN H Y. Architectural van der Waals Bi₂S₃/Bi₂Se₃ topological heterostructure as a superior potassium-ion storage material[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 51: 789–805.
- [26] CHU J H, WANG W, YU Q Y, et al. Open ZnSe/C nanocages: Multi-hierarchy stress-buffer for boosting cycling stability in potassium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(2): 779–788.
- [27] HUANG Q H, FAN X M, OU X, et al. Fabrication of CoSe@NC nanocubes for high performance potassium ion batteries[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 604: 157–167.
- [28] WEADOCK N, VARONGCHAYAKUL N, WAN J Y, et al. Determination of mechanical properties of the SEI in sodium ion batteries via colloidal probe microscopy[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(5): 713–719.
- [29] ZHANG Z, ZHANG B, XU J, et al. Anchoring carbon-coated CoSe nanoparticles on hollow carbon nanocapsules for efficient potassium storage[J]. *ACS Applied Energy Mater*, 2021, 4(6): 6356–6363.
- [30] MOGENSEN R, BRANDELL D, YOUNESI R. Solubility of the solid electrolyte interphase (SEI) in sodium ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 1173–1178.