中国科学: 化学 2021 年 第 51 卷 第 6 期: 782 ~ 790
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 庆祝山东大学建校120周年专刊

溶剂热制备CuSe纳米片及其储钠性能研究

李云杰[1], 马光耀[1], 宋金梅[1], 杨剑[1,2*], 钱逸泰[1,3*]

1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100
2. 山东大学深圳研究院, 深圳 518057
3. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026
*通讯作者, E-mail: yangjian@sdu.edu.cn; qianyt@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-21; 接受日期: 2021-03-23; 网络版发表日期: 2021-05-18
深圳市科创委项目(编号: JCYJ20180305000927)和山东大学基本科研业务费(编号: 2018JC023)资助项目

摘要 由于资源储量丰富, 钠离子电池已经成为下一代储能电池的有力候选方案之一. 过渡金属硒化物由于具有易于制备、导电性能较好等优点而引起广泛关注. 本文使用溶剂热方法成功地制备出六方相CuSe纳米片, 并将其作为钠离子电池负极材料, 结合多种测试及表征手段对其储钠性能与电化学反应机理进行了研究. 电化学测试表明CuSe具有优异的电化学性能. 在5 A g^{-1}电流密度下的可逆容量为183.5 mAh g^{-1}, 容量保持率为70.7% (相对0.1 A g^{-1}电流密度下的可逆容量而言). 在2 A g^{-1}循环800圈后, 容量保持率高达97.4%. 非原位X射线粉末衍射和选区电子衍射测试结果表明, CuSe在储钠过程中会发生不可逆的转化反应生成$Cu_{2-x}Se$, 后续的循环实际上是$Cu_{2-x}Se$进行钠离子的转化反应.

关键词 CuSe纳米片, 溶剂热反应, 钠离子电池, 负极材料, 电化学反应机理

1 引言

目前, 虽然锂离子电池已得到广泛应用, 然而有限且昂贵的锂资源难以持续地满足日益增长的大规模储能的需求. 因此, 发展原料丰富、可持续的储能技术迫在眉睫. 在众多储能器件中, 钠离子电池是锂离子电池最有力的替代者之一. 钠元素资源丰富、成本低廉, 同时钠离子电池的充放电机理与锂离子电池颇为相似[1]. 但是钠离子的半径更大, 所以在脱嵌反应过程中会受到更大的阻力, 导致动力学性能下降, 电化学性能变差[2]. 因此探寻合适的储钠材料是钠离子电池发展的重大挑战.

在过去几年中, 许多电极材料被用于电化学储钠, 如过渡金属氧化物[3~5]、硫化物[6~8]、合金[9~11]等, 其中过渡金属硒化物由于可逆容量较大、导电性较好、快充性能优异等优点引起广泛关注[12~16]. 与过渡金属硫化物和氧化物相比, 金属-硒化学键更易断裂生成硒化钠, 从而提升反应动力学[17]. 铜的硒化物由于其丰富的晶体结构和多样的化学计量比[18]在太阳能电池、光催化、气相传感器和电化学储能领域均有重要应用[19~25]. 例如, $Cu_{2-x}Se$纳米棒在0.1 A g^{-1}下循环400圈后, 放电容量为106.2 mAh g^{-1}[23]. 以Cu-MOF为前驱体合成的Cu_2Se@C多孔八面体, 在1.0 A g^{-1}下循环220圈, 可逆容量约为207 mAh g^{-1}[24]. 截至目前, 很少有关于CuSe的电化学储钠报道[2]. 深入理解CuSe在储钠过程中的电化学反应对于完善铜硒化合物储钠机制的认

引用格式: Li Y, Ma G, Song J, Yang J, Qian Y. Solvothermal synthesis of CuSe nanoplates for sodium storage. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 782–790, doi: 10.1360/SSC-2021-0010

© 2021 《中国科学》杂志社

识有着重要的意义.

本文采用简单的溶剂热方法成功合成出CuSe纳米片, 获得的CuSe纳米片作为钠离子电池负极材料展现出优异的电化学性能. 采用非原位X射线粉末衍射(XRD)和选区电子衍射(SAED)研究CuSe的电化学反应, 发现CuSe在首圈放电/充电之后, 并没有重新生成CuSe, 而是生成了$Cu_{2-x}Se$, 后续的储钠机制实际上是$Cu_{2-x}Se$的电化学储钠反应. 另外使用恒电流间歇滴定(GITT)、电化学交流阻抗(EIS)和循环伏安(CV)等技术对电极动力学进行了深入探究.

2　实验部分

2.1　CuSe纳米片的制备

将4 mmol硒粉(99.9%, Aladdin)加入到20 mL水合肼(50%, SinoChem), 然后在85℃油浴下搅拌2 h, 获得棕黑色溶液**A**. 将2 mmol $CuCl_2·2H_2O$ (99.0%, SinoChem)加入到去离子水和甘油(99.0%, SinoChem)的混合溶液中(体积比1:4, 25 mL), 即为溶液**B**. 随后向溶液**B**中滴加溶液**A**, 室温下混合均匀, 转移至含有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜内180℃反应12 h. 反应完成后冷却至室温, 抽滤, 并依次用去离子水与无水乙醇清洗数次, 获得黑色沉淀. 在60℃真空干燥箱内干燥过夜, 即得CuSe纳米片.

2.2　结构表征

使用X射线粉末衍射仪(XRD, Bruker D8 Advanced, 德国)测量粉末样品的晶体结构, 激发源为单色Cu Kα射线; 使用激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman, HORIBA JY LabRAM HR800, 日本)测量样品的拉曼光谱, 激发波长为633 nm; 使用X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Sci. ESCA LAB 250, 美国)对样品的元素及其价态进行分析; 使用场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini 300, 德国), 透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM 1011, 日本)和场发射透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-2100F, 日本)对样品进行形貌表征.

2.3　电化学测试

CuSe纳米片的电化学性能通过CR-2032扣式电池进行测试. CuSe纳米片作为电化学活性物质, 与导电炭黑、羧甲基纤维素钠(CMCNa)以质量比为8:1:1混合, 加入适量去离子水, 手工研磨30 min, 获得黑色浆料. 将黑色浆料均匀涂覆在集流体上, 接着转移至真空干燥箱中于60℃干燥12 h. 电极片上的活性物质担载量约为1.5 mg cm^{-2}. 本文主要使用铜箔作为集流体, 同时使用钛箔集流体进行对比. 在氩气保护的手套箱内(Mikrouna, Super 1220/750/ 900, H_2O≤1 ppm, O_2≤1 ppm)组装钠离子电池. 金属钠片作为对电极和参比电极, 电解液为1.0 M $NaCF_3SO_3$的二(乙二醇)二甲醚有机溶液. 在蓝电测试系统(LAND CT2001A, 中国)对电池进行恒流充放电测试; 在电化学工作站进行循环伏安(CV, Lanlike LK2005A, 中国)测试和电化学阻抗(EIS, Autolab PGSTAT302N, 瑞士)测试. EIS测试频率为100 kHz~0.01 Hz, 振幅为10 mV.

3　结果与讨论

3.1　样品物相及结构分析

图1(a)为所制备产物的XRD花样. 所有的衍射峰可以指标化为六方相CuSe (JCPDS No. 34-0171), 相应的晶胞参数为$a=b$=3.939 Å, c=17.25 Å. 与标准衍射花样对比, (006)晶面的衍射峰强度明显增加, 说明合成的CuSe晶体具有明显的结晶学取向. 由于制备过程以甘油作为溶剂, 并在高温下反应, 所以有必要确认产物中是否含有碳材料. 因此, 我们测量了样品的Raman光谱. 如图1(b)所示, Raman光谱中未出现碳材料的特征峰, 证明合成的产物中没有碳的存在. 在265 cm^{-1}处出现的拉曼峰对应于CuSe晶体中Cu–Se的伸缩振动[26,27]. 为了进一步分析产物中的元素与价态, 我们对样品进行了XPS表征. 由图1(c)的XPS全谱可知, 产物中含有铜和硒元素. 微弱的碳和氧信号可能是由于样品在储存过程中被空气污染导致. 图1(d)为高分辨Cu 2p谱图. 位于932.5和952.4 eV处的两个结合能峰, 分别对应于Cu^{2+}的Cu $2p_{3/2}$和Cu $2p_{1/2}$[28,29]. 图1(e)中Cu LMM的动能为918.0 eV, 经计算得出的修正Auger参数为1850.5 eV, 与文献中CuSe的Auger参数非常接近[30]. 在高分辨Se 3d图谱中(图1(f)), 位于54.2和55.1 eV处的结合能峰分别对应于Se^{2-}的Se $3d_{5/2}$和Se $3d_{3/2}$[29,31]. 此外, 根据Cu 2p和Se 3d的峰面积比可知样品中的Cu/Se原子比为0.97:1, 进一步证实产物为CuSe.

使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和透射电子

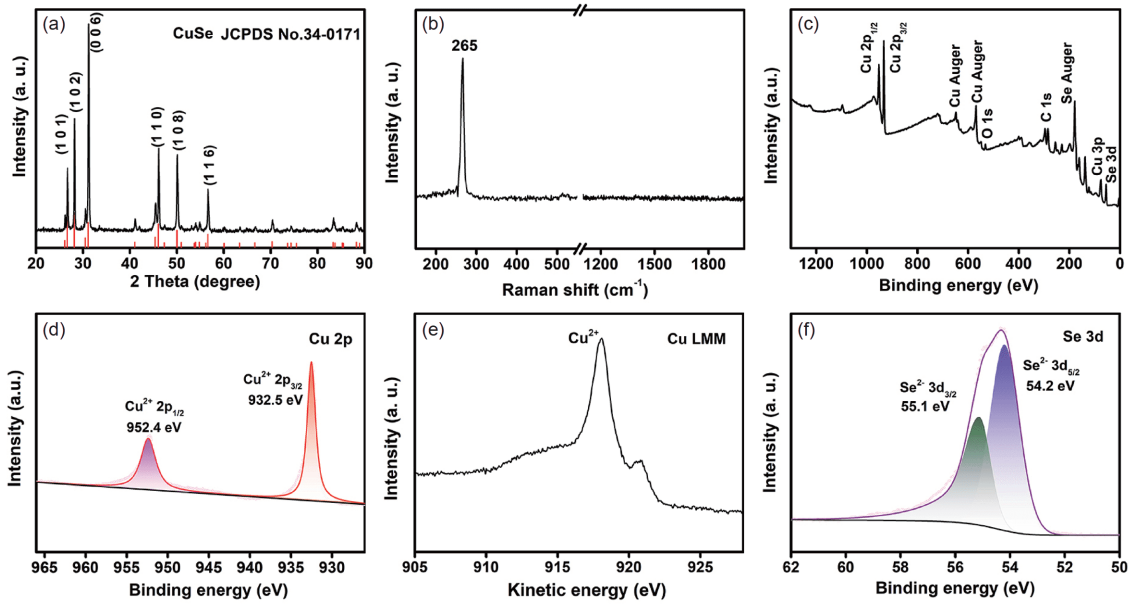


图 1 CuSe纳米片结构和成分表征. (a) XRD衍射花样; (b) Raman光谱; XPS能谱: (c) 全谱, (d) Cu 2p高分辨谱, (e) Cu LMM高分辨谱, (f) Se 3d 高分辨谱(网络版彩图)

Figure 1 The structure and chemical components characterization of CuSe nanoplates. (a) XRD pattern; (b) Raman spectrum; (c) XPS survey spectrum; high-resolution XPS spectra of (d) Cu 2p, (e) Cu LMM, and (f) Se 3d (color online).

显微镜(TEM)对CuSe的形貌进行表征分析. 图2(a, b)为产物在不同放大倍数下的SEM照片. 由图可知, 产物为六边形晶体, 表面光滑, 边长约为300~600 nm, 厚度约为50~130 nm. 晶体内部无孔洞等结构(图2(c)). 图2(d)中CuSe的晶格条纹间距为0.29 nm, 对应于CuSe的(006)晶面. SAED的衍射斑点呈六边形排布(图2(e)), 分别对应于六方相CuSe的(100), (010)和(−110)晶面. 经典的BFDH (Bravais-Friedel-Donnay-Harker)模型认为晶体中不同晶面的生长速率与晶面间距近似呈反比关系[18,32]. 在六方相CuSe中, 相比于(100)、(010)和(110)晶面, (001)晶面的晶面间距最大, 为17.25 Å. 因此, 沿[001]方向晶体生成最缓慢(图2(f)). 而且, CuSe晶体沿*c*轴方向, Se–Se原子层之间范德华力较弱, 也不利于晶体沿*c*轴方向的生长[33]. 所以, 晶体结构的各向异性导致CuSe沿*ab*面的生长较快, 在*c*轴方向的生长缓慢, 最终形成六边形片状结构.

3.2 电化学性质分析

将CuSe纳米片作为负极材料, 采用金属钠作为对电极和参比电极, 组装成钠离子电池. 首先采用离位XRD和SAED对CuSe在前两圈循环中不同电压下的充放电产物进行表征. 这里使用钛箔作为集流体进行测试, 以排除铜箔集流体对测试结果产生的影响. 图3(a, b)分别为CuSe的充放电曲线与不同电压下的离位XRD衍射花样. 首圈放电到1.3 V时, 可以看到CuSe的衍射峰已经消失. 继续放电到0.3 V时, 出现Na_2Se和Cu的衍射峰. 这些结果说明在首圈放电过程中, Na^+嵌入CuSe中发生转化反应, 最终生成Cu和Na_2Se. 在充电过程中, Cu和Na_2Se的衍射峰消失, 并伴随出现来自于$Cu_{2-x}Se$的衍射峰. 这些结果说明在充电过程中, 并没有重新生成CuSe, 而是产生了$Cu_{2-x}Se$. 在第二圈循环过程结束后, 也观察到了类似的结果. 再次证实了CuSe在首圈充电过程以后转变为$Cu_{2-x}Se$, 而并非CuSe. 综上分析, 第一圈放电的电化学反应为:

$$CuSe + xNa^+ + xe^- \rightarrow Na_xCuSe \quad (1)$$

$$Na_xCuSe + (2-x)Na^+ + (2-x)e^- \rightarrow Na_2Se + Cu \quad (2)$$

第一圈充电及以后的电化学反应:

$$(2-x)Cu + Na_2Se \leftrightarrow Cu_{2-x}Se + 2Na^+ + 2e^- \quad (3)$$

电极材料的SAED同样证实在放电到0.3 V时, 电极材料转化为Na_2Se和Cu单质(图3(c, e)); 当充电到2.5 V时, 电极材料转变为$Cu_{2-x}Se$ (图3(d, f)), 与离位XRD表征结果一致.

图4(a)为CuSe纳米片在0.3~2.5 V之间的CV曲线. 在首圈的放电过程中, 于1.39 V处可观察到很强的还

原峰, 对应Na^+嵌入CuSe, 形成Na_xCuSe. 在0.82 V处的较强还原峰对应Na^+继续嵌入Na_xCuSe, 生成Na_2Se和Cu. 在0.56 V处较小的还原峰对应电解液的分解以及固态电解质界面膜(SEI膜)的形成[34]. 在首圈充电过程

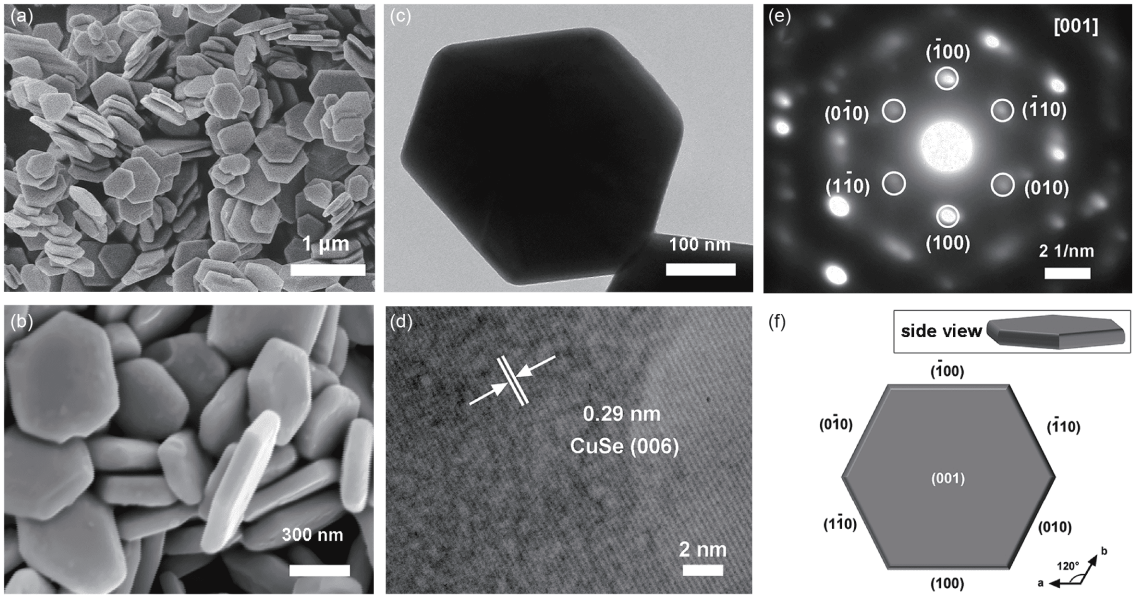


图 2　CuSe纳米片的形貌表征. (a, b) SEM照片; (c) TEM照片; (d) HRTEM 照片; (e) SAED图; (f) 形状示意图

Figure 2　The morphology characterization of CuSe nanoplates. (a, b) SEM images; (c) TEM image, (d) HRTEM image; (e) SAED pattern; (f) structure illustration.

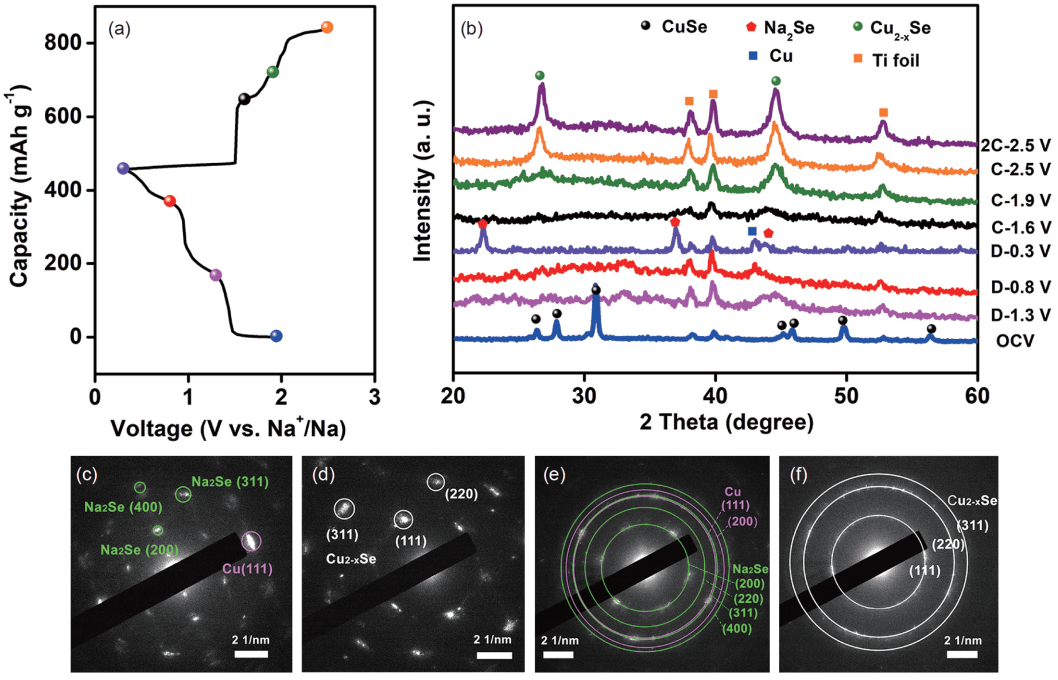


图 3　CuSe电极的充放电机理分析. (a) 首圈的充放电曲线; (b) 在不同充放电状态下的XRD衍射花样; (c~f) 不同电位下的SAED图片. (c) 首圈放电至0.3 V; (d) 充电至2.5 V; (e) 第二圈放电至0.3 V; (f) 充电至2.5 V(网络版彩图)

Figure 3　The electrochemical reaction mechanism of CuSe electrodes. (a) Charge and discharge profiles of the initial cycle; (b) *ex-situ* XRD patterns at different voltages; SAED patterns of CuSe electrodes when (c) discharge to 0.3 V and (d) charge to 2.5 V during the initial cycle; (e) discharge to 0.3 V, and (f) charge to 2.5 V of the second cycle (color online).

中，CV曲线中的各个氧化峰对应Cu和Na_2Se多步氧化反应，最终生成$Cu_{2-x}Se$. 在第二圈的放电过程中，1.94、1.21和0.68 V处的还原峰对应Na^+逐步嵌入$Cu_{2-x}Se$，形成多种中间产物，最终生成Na_2Se和Cu. 首圈CV曲线的还原部分与以后的有较大差别，证明CuSe首圈放电反应的不可逆性. CuSe纳米片的循环性能测试是先在0.1 A g^{-1}电流密度下将电极材料活化5圈，然后在0.5 A g^{-1}电流密度下进行恒电流充放电. 如图4(b)所示，在循环280圈之后，放电比容量为199.6 mAh g^{-1}，与活化后的容量相比没有明显衰减. 在其对应的充放电曲线(图4(c))中，可以看出不同循环圈数的充放电曲线吻合较好，证明该电极材料具有优异的循环稳定性. 在图4(d)的倍率性能测试中，当电流密度为0.1、0.2、0.5、1、2和5 A g^{-1}时，其可逆比容量分别为259.5、248.8、243.5、237.7、222.7和183.5 mAh g^{-1}. 当电流密度逐渐减小到0.1 A g^{-1}时，可逆比容量恢复为258.0 mAh g^{-1}，表明该材料具有良好的电化学稳定性. 该电极材料在不同电流密度下的充放电曲线如图4(e)所示，当电流密度逐渐增加时，该电极材料的充放电曲线仍能保持明显的电压平台. 对循环不同圈数后的CuSe电极进行电化学阻抗(EIS)测试，如图4(f)所示. 等效电路图中R_s为电池内部和溶液阻抗，R_{ct}为界面电荷转移阻抗[35]. CuSe纳米片在首圈阻抗测试中R_{ct}为9.8 Ω. 随着循环圈数的增加，R_{ct}基本保持不变，说明CuSe纳米片电极具有优异的电荷转移动力学，从而解释了电极材料优异的倍率性能. 图4(g)为CuSe在2 A g^{-1}下的循环

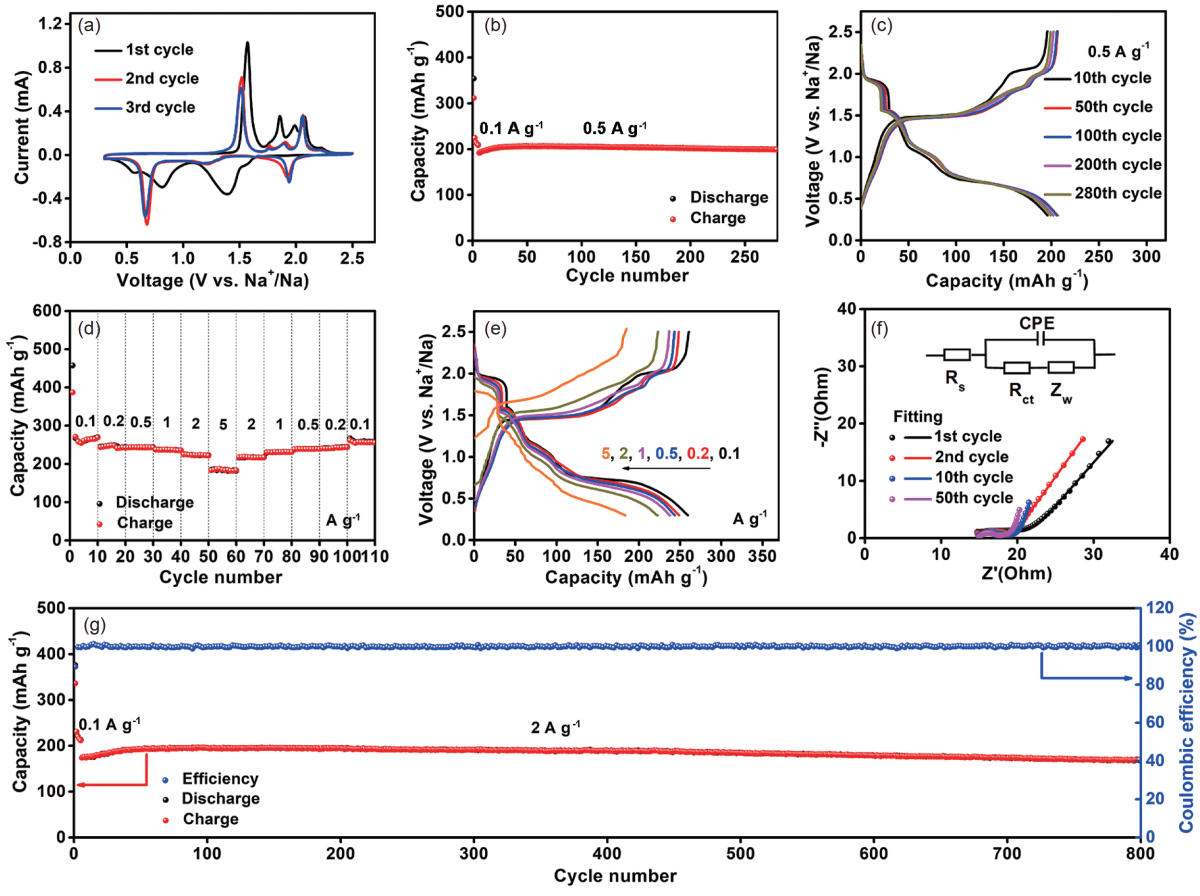


图 4　CuSe电化学性能测试. (a) 在0.1 mV s^{-1}的扫描速度下的CV曲线; (b) 在0.5 A g^{-1}下的循环性能; (c) 在0.5 A g^{-1}电流密度下，不同圈数的充放电曲线; (d) 倍率性能测试; (e) 在不同电流密度下的充放电曲线; (f) 在不同循环圈数下测试的Nyquist曲线(内嵌等效电路图); (g) 在2 A g^{-1}电流密度下的循环性能(网络版彩图)

Figure 4　Electrochemical performances of CuSe electrodes. (a) CV curves of the first three cycles at the scan rate of 0.1 mV s^{-1}; (b) cycling performances at 0.5 A g^{-1}; (c) discharge and charge profiles at different cycles; (d) rate capabilities; (e) discharge and charge profiles at different current densities; (f) EIS spectra of the electrodes at different cycles (the insert is equivalent circuit); (g) cycling performances at 2 A g^{-1}(color online).

性能测试. 在循环800圈之后可逆容量保持在169.3 mAh g^{-1}, 容量保持率为活化后可逆容量的97.4%. 在此过程中, CuSe电极的库仑效率始终保持在100%左右. 该电极材料的稳定性能优异是由于醚类电解液、电极材料甚至是集流体协同作用的结果. 醚类电解液有助于形成更为坚韧且良好离子输运性能的固态电解质膜(SEI)[25,36], 进而更好地适应充放电过程中的体积变化. CuSe在充电过程中转化为$Cu_{2-x}Se$的同时, 也还会残余部分Na_2Se. 这部分的Na_2Se在随后的循环过程中, 可能扮演着缓冲结构应力的作用, 有助于实现优异的循环稳定性. 最后, 来自于铜箔中的铜扩散进入电极材料中, 生成更多$Cu_{2-x}Se$也有利于弥补活性物质的损失, 实现优异的循环稳定性.

本文同时采用恒电流间歇滴定技术(GITT)计算Na^+的扩散系数, 以进一步理解Na^+在活性材料中不同电压下的扩散动力学. 图5(a)中的虚线为稳态电压-时间关系曲线, 其中的电压为在开路电压下弛豫并达到热力学平衡态的电压. 图5(b)为恒电流间歇滴定过程中的局部电压响应示意图. Na^+扩散系数(D_{Na+})可根据以下公式[37]求得:

$$D_{Na^+}=\frac{4}{\pi}\left(\frac{mV_M}{MA}\right)^2\left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau}\right),\ \left(\tau\le\frac{L^2}{D_{Na^+}}\right) \tag{4}$$

其中, m为活性材料的质量, V_M为摩尔体积, M为摩尔质量, A为电极表面积, ΔE_s为恒电流充放电前后稳态电位的变化, ΔE_τ为恒电流充放电$\Delta\tau$时间内电压的变化, L为电极厚度. 图5(c)为根据上式计算得到的CuSe电极在充放电过程中的Na^+扩散系数. 从图中可知, 在发生相转变的区域, Na^+扩散系数明显降低. Na^+扩散系数的变化是由于Na^+穿过两相界面以及克服周围离子的阻力所导致[37,38].

根据Li等[39]的报道, 众多过渡金属硫/硒化物, 在使用不同集流体时(铜箔和钛箔), 其电化学性能差异明显, 充放电曲线的电压平台和形状也有不同. 造成这一现象的原因是, 铜箔作为集流体时, 随着充放电过程的进行, 集流体上的铜会逐渐参与电化学反应, 成为活性材料中的一部分. 为了验证集流体是否对CuSe电极材料产生影响, 我们测试了CuSe纳米片在钛箔集流体上的电化学性能, 如图6所示. 在钛箔集流体上CuSe电极的充放电曲线和在铜箔集流体上的基本一致(图6(a)), 说明在这两种集流体上的电化学反应是

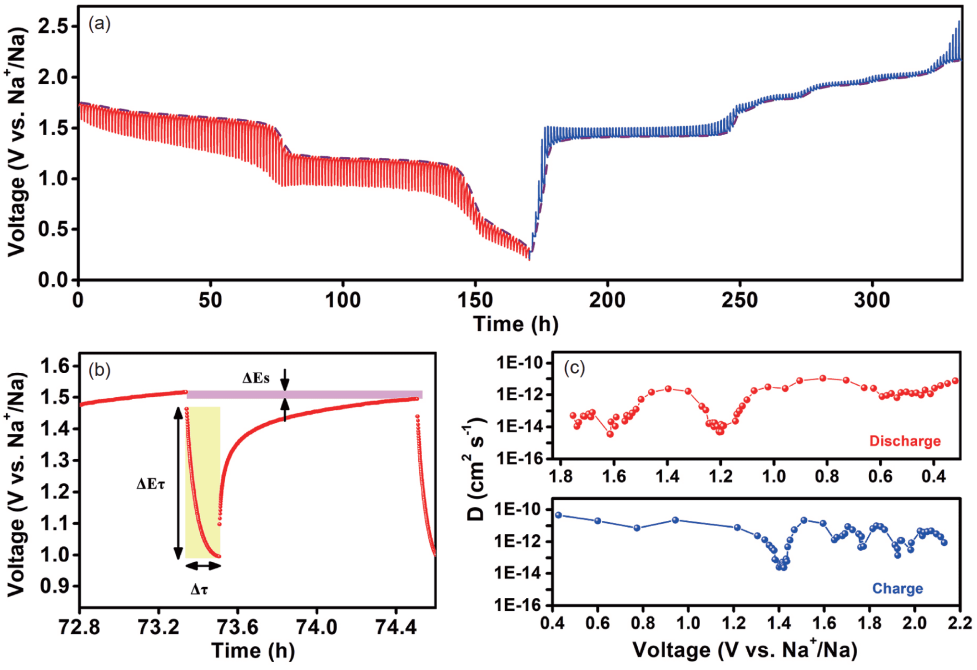


图 5　Na^+在CuSe电极中的扩散动力学测试. (a) 首圈GITT测试的充放电曲线; (b) 恒电流间歇滴定中的电压响应示意图; (c) Na^+在CuSe电极中首圈充放电过程中的扩散系数(网络版彩图)

Figure 5　Na^+ diffusion kinetics of CuSe electrodes. (a) Initial discharge and charge curves of the GITT test during the first cycle; (b) detailed voltage response of one GITT step; (c) Na^+ diffusion coefficient in CuSe electrode during the first discharge and charge process (color online).

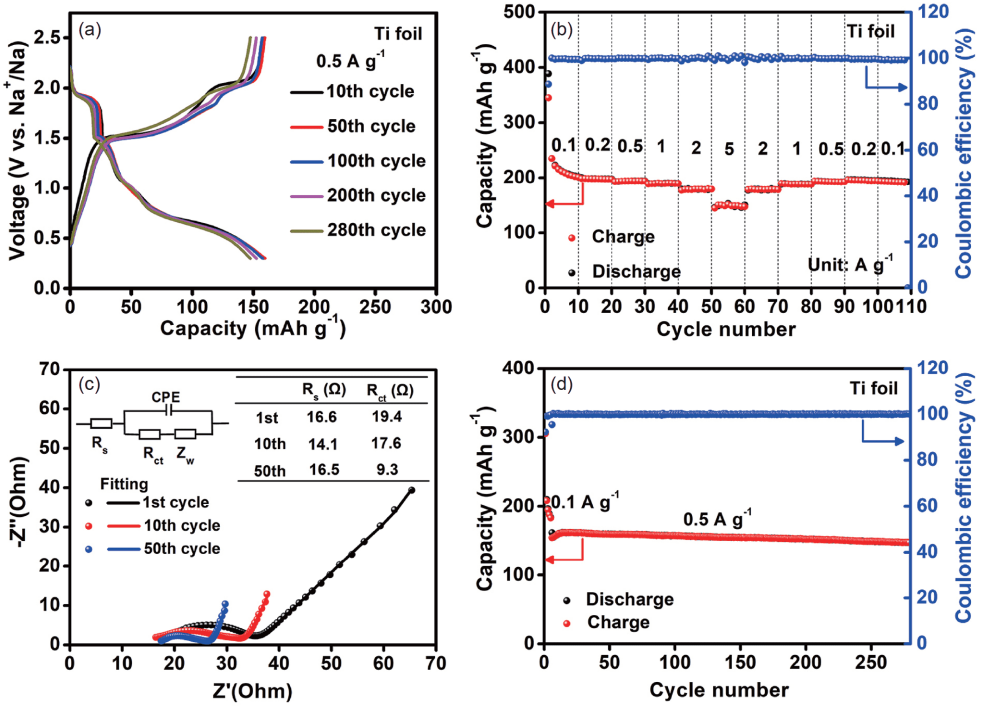


图 6 CuSe电极在钛箔集流体与铜箔集流体上的电化学性能对比. (a) 在0.5 A g^{-1}电流密度下的充放电曲线; (b) 不同循环圈数后的电化学阻抗测试; (c) 倍率性能测试; (d) 在0.5 A g^{-1}电流密度下的循环性能(网络版彩图)

Figure 6 Electrochemical performances of CuSe using Ti foil as current collector. (a) Charge and discharge profiles at 0.5 A g^{-1}; (b) EIS spectra at different cycles; (c) rate capabilities; (d) cycling performances (color online).

相同的. 图6(b)的交流阻抗测试证实CuSe在钛箔集流体上同样具有优异的电荷转移动力学. 然而, 在钛箔集流体上CuSe电极的可逆容量要比在铜箔集流体上的偏低(图6(c, d)), 无论循环还是倍率性能均是如此. 这部分的可逆容量是来自于铜箔中的铜扩散生成更多$Cu_{2-x}Se$的可能性不能排除.

4 结论

本文通过简单的溶剂热方法成功合成CuSe纳米片并将其应用于钠离子电池中, 该材料展现出优异的循环稳定性和倍率性能, 在2 A g^{-1}下循环800圈后容量保持率高达97.4%, 当电流密度由0.1增加至5 A g^{-1}时, 容量保持率为70.7%. 采用离位XRD、SAED等技术探究了CuSe纳米片的储钠机理. 结果表明, CuSe电极在首圈充放电过程中会不可逆地转化为$Cu_{2-x}Se$, 之后的储钠反应实际上是发生在$Cu_{2-x}Se$与Cu+Na_2Se之间. 通过与在钛箔集流体上的电极进行电化学对比, 发现铜集流体可能部分参与CuSe纳米片的电化学反应, 对其可逆容量有一定贡献.

参考文献

1 Chen G, Huang Q, Wu T, Lu L. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2001289
2 Lin H, Li M, Yang X, Yu D, Zeng Y, Wang C, Chen G, Du F. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900323
3 Fang S, Bresser D, Passerini S. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1902485
4 Do J, Kim I, Kim H, Jung Y. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 62–69
5 Huang X, Zhang W, Zhou C, Yang L, Wang H, Gao Q, Zhu M. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 576: 176–185
6 Fang Y, Luan D, Lou XWD. *Adv Mater*, 2020, 32: 2002976
7 Lim YV, Li XL, Yang HY. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2006761

8 Ma J, Liu C. *J Alloys Compd*, 2020, 829: 154572
9 Jing WT, Yang CC, Jiang Q. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 2913–2933
10 Zhu Y, Qian Z, Song J, Du W, Pan J, Wang D, Yang J. *Nano Lett,* 2021, 21: 3588–3595
11 Gao H, Yan X, Niu J, Zhang Y, Song M, Shi Y, Ma W, Qin J, Zhang Z. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124299
12 Niu F, Yang J, Wang N, Zhang D, Fan W, Yang J, Qian Y. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1700522
13 Liang Z, Yang M, Wang S, Chang B, Tu H, Shao Y, Zhang B, Zhao H, Lei Y, Shen J, Wu Y, Hao X. *Chem Eng J*, 2021, 405: 126724
14 Pan Q, Zhang M, Zhang L, Li Y, Li Y, Tan C, Zheng F, Huang Y, Wang H, Li Q. *ACS Nano*, 2020, 14: 17683–17692
15 Huang X, Men S, Zheng H, Qin DD, Kang X. *Chem Asian J*, 2020, 15: 1456–1463
16 Lu S, Wu H, Hou J, Liu L, Li J, Harris CJ, Lao CY, Guo Y, Xi K, Ding S, Gao G, Cheetham AK, Kumar RV. *Nano Res*, 2020, 13: 2289–2298
17 Tan H, Feng Y, Rui X, Yu Y, Huang S. *Small Methods*, 2020, 4: 1900563
18 Thanikaikarasan S, Dhanasekaran D, Sankaranarayanan K. *Chin J Phys*, 2020, 63: 138–148
19 Chu M, Du Z, Zhang Y, Li L, Jiao S, Azad F, Su S. *J Alloys Compd*, 2021, 851: 156869
20 Ghobadi N, Chobin S, Rezaee S, Shakoury R. *Surfs Interfaces*, 2020, 21: 100706
21 Hussain RA, Hussain I. *Solid State Sci*, 2020, 100: 106101
22 Yang J, Zhang Y, Guo J, Fang Y, Pang Z, He J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 39118–39126
23 Li H, Jiang J, Huang J, Wang Y, Peng Y, Zhang Y, Hwang BJ, Zhao J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 13491–13498
24 Xu X, Liu J, Liu J, Ouyang L, Hu R, Wang H, Yang L, Zhu M. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707573
25 Li Y, Sun X, Cheng Z, Xu X, Pan J, Yang X, Tian F, Li Y, Yang J, Qian Y. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 275–283
26 Hou X, Xie P, Xue S, Feng H, Li L, Liu Z, Zou R. *Mater Sci Semicond Proc*, 2018, 79: 92–98
27 Xue C, Papadimitriou D, Raptis YS, Richter W, Esser N, Siebentritt S, Lux-Steiner MC. *J Appl Phys*, 2004, 96: 1963–1966
28 Zhang A, Ma Q, Wang Z, Lu M, Yang P, Zhou G. *Mater Chem Phys*, 2010, 124: 916–921
29 Zhou Z, Zhang W, Zhao W, Yang Z, Zeng C. *J Elec Materi*, 2014, 43: 359–368
30 Biesinger MC. *Surf Interface Anal*, 2017, 49: 1325–1334
31 Umapathi S, Masud J, Coleman H, Nath M. *Microchim Acta*, 2020, 187: 440
32 Goel S, Sinha N, Yadav H, Kumar B. *Phys E-Low-dimens Syst Nanostruct*, 2019, 106: 291–297
33 Liu X, Duan X, Peng P, Zheng W. *Nanoscale*, 2011, 3: 5090–5095
34 Li X, Zhang W, Feng Y, Li W, Peng P, Yao J, Li M, Jiang C. *Electrochim Acta*, 2019, 294: 173–182
35 Pan J, Wang N, Zhou Y, Yang X, Zhou W, Qian Y, Yang J. *Nano Res*, 2017, 10: 1794–1803
36 Wang C, Wang L, Li F, Cheng F, Chen J. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702212
37 Huang Y, Wang Z, Jiang Y, Li S, Li Z, Zhang H, Wu F, Xie M, Li L, Chen R. *Nano Energy*, 2018, 53: 524–535
38 Li H, Wang Y, Jiang J, Zhang Y, Peng Y, Zhao J. *Electrochim Acta*, 2017, 247: 851–859
39 Li Q, Wei Q, An Q, Huang L, Luo W, Ren X, Owusu KA, Dong F, Li L, Zhou P, Mai L, Zhang Q, Amine K, Lu J. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 625–631

Solvothermal synthesis of CuSe nanoplates for sodium storage

Yunjie Li[1], Guangyao Ma[1], Jinmei Song[1], Jian Yang[1,2*], Yitai Qian[1,3*]

[1] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China*
[2] *Shenzhen Research Institute of Shandong University, Shenzhen 518057, China*
[3] *School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*
[*] *Corresponding authors (email: yangjian@sdu.edu.cn; qianyt@sdu.edu.cn)*

Abstract: Sodium-ion batteries have emerged as a promising candidate for energy storage devices, due to abundant reserves. Transitional metal selenides have attracted wide attention due to their easy preparation and good electric conductivity. Here, a simple and facile solvothermal method was used to prepare hexagonal CuSe nanoplates without using expensive reagents and complicated processes. The electrochemical performances and underlying reactions of CuSe nanoplates as the anode material for sodium-ion batteries were investigated in detail. CuSe nanoplates are capable of fast Na storage. They deliver a reversible capacity of 183.5 mAh g^{-1} at a current density of 5 A g^{-1} and the capacity retention is ~97.4% after 800 cycles at 2 A g^{-1}. *Ex-situ* X-ray diffraction (XRD) and selected area electron diffraction (SAED) show that CuSe underwent a conversion reaction, leading to $Cu_{2-x}Se$ in the first-charging process that then worked as the active material in the following cycles.

Keywords: CuSe nanoplates, solvothermal reaction, sodium-ion battery, anode material, sodium storage mechanism

doi: 10.1360/SSC-2021-0010