

超级电容器关键材料与器件专刊



## 金属硒化物材料及其在超级电容器中的应用

谷相宜, 李文丽, 康宸溪, 胡毓茗, 吕建国

(浙江大学材料科学与工程学院, 硅及先进半导体材料全国重点实验室, 浙江 杭州 310058)

**摘要:** 金属硒化物具有高本征电导率、可调的多层级结构以及丰富的氧化还原活性位点, 近年来在超级电容器领域备受关注。这些独特特性使其成为继金属氧化物之后的新兴电极材料。本文综述了金属硒化物的晶体结构、电子特性和基本物理化学性质, 介绍了热液法、溶热法、化学气相沉积、模板导向法等主要的硒化物合成技术。阐述了金属硒化物电化学储能特性, 特别是在超级电容器中的储能机制, 包括基于离子吸附/脱附的双电层电容行为以及由表面快速法拉第反应主导的赝电容行为。详细介绍了典型的单金属硒化物与双金属硒化物的电化学性能, 及其在超级电容器中的应用; 归纳了提升电化学性能的改策略, 包括复合改性、形貌工程和界面工程等策略。尽管金属硒化物在能量密度和功率密度方面展现出显著优势, 但仍面临体积膨胀、活性物质溶解及成本较高等挑战。未来研究需聚焦于材料设计、机理解析以及器件集成等方面, 以推动金属硒化物基超级电容器的实际应用。

**关键词:** 金属硒化物; 电化学储能; 超级电容器; 电极材料; 优化设计

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0159

中图分类号: TB 31

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1878-21

## Metal selenide materials for applications in supercapacitors

GU Xiangyi, LI Wenli, KANG Chenxi, HU Yuming, LÜ Jianguo

(State Key Laboratory of Silicon and Advanced Semiconductor Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China)

**Abstract:** Metal selenides have recently attracted considerable interest as advanced electrode materials for supercapacitors owing to their high intrinsic conductivity, tunable multilevel architectures, and abundant redox-active sites. These characteristics position them as a promising class of electrode materials following metal oxides. This review provides an overview of the crystal structures, electronic properties, and fundamental physicochemical characteristics of metal selenides and introduces major synthesis techniques, including hydrothermal, solvothermal, chemical vapor deposition, and template-directed methods. The electrochemical energy storage behavior of metal selenides is discussed in detail, particularly their storage mechanisms in supercapacitors, encompassing electric double-layer capacitive behavior based on ion adsorption/desorption and pseudocapacitive behavior dominated by rapid surface faradaic reactions. The electrochemical performance of typical single-metal selenides and bimetallic selenides is examined, along with their supercapacitor applications.

收稿日期: 2026-02-14; 修改稿日期: 2026-03-17。

基金项目: 浙江省“尖兵领雁+X”研发攻关计划(批2024C01056)。

第一作者: 谷相宜(2002—), 女, 博士研究生, 研究方向为新型电化学储能材料与器件, E-mail: gxysince2023@zju.edu.cn; 通信作者: 吕建国, 副研究员, 研究方向为新型能源与电子信息, E-mail: lujianguo@zju.edu.cn。

引用本文: 谷相宜, 李文丽, 康宸溪, 等. 金属硒化物材料及其在超级电容器中的应用[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1878-1898.

**Citation:** GU Xiangyi, LI Wenli, KANG Chenxi, et al. Metal selenide materials for applications in supercapacitors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1878-1898.

Modification strategies for enhancing electrochemical performance are also summarized, including composite modification, morphology engineering, and interface engineering. Despite their significant advantages in energy density and power density, metal selenides still face challenges such as volume expansion, active material dissolution, and high cost. Future research should focus on material design, mechanistic analysis, and device integration to advance the practical application of metal selenide-based supercapacitors.

**Keywords:** metal selenides; electrochemical energy storage; supercapacitors; electrode materials; optimization design

超级电容器 (supercapacitor, SC), 又称电化学电容器 (electrochemical capacitor), 是建立在德国物理学家亥姆霍兹提出的界面双电层理论基础上的—种新型电容器。超级电容器最早由通用电气公司在 1957 年基于双电层电容结构提出, 1969 年美孚石油公司开始尝试向市场推出超级电容器, 日本电气公司从美孚石油公司购买了双电层电容器专利, 向市场推出了计算机内存使用的产品。但是在很长—段时间里, 超级电容器并没有引起人们的注意。直至 20 世纪 80 年代, 随着世界各国新能源战略的实施, 超级电容器才逐渐引起人们的关注, 成为继锂离子电池之后的又—种重要的储能产品。

超级电容器是一种性能介于传统电容器和二次电池之间的储能器件。与传统电容器相比, 超级电容器具有更高的能量密度; 与二次电池相比, 超级电容器具有更高的功率密度。超级电容器具有下述优点: 功率密度高, 超级电容器功率密度可达 10 kW/kg, 为二次电池的 10~100 倍; 充放电速度快, 可在几秒至几分钟内完成, 而电池在如此短的时间内是无法完成的; 充放电效率高, 超级电容器的充放电能量效率比二次电池高, 可达 90% 以上; 温度范围宽, 可在 -40~70℃ 的环境下工作, 低温性能优越, 能量随温度衰减很小; 循环寿命长, 通常在数万次以上, 甚至可达百万次, 而且有一定的耐过充过放的能力; 安全性高, 可基本免维护。日益增长的能源需求加速了对储能装置的需求, 超级电容器因其卓越的性能, 已成为储能系统中的重要组件<sup>[1-3]</sup>。

目前, 超级电容器的研究主要集中在电极材料<sup>[4]</sup>, 包括碳基材料 (如活性炭、石墨烯、碳纳米管等), 金属氧化物/氢氧化物 (如氧化钨、锰氧化物、氧化镍和氢氧化镍等), 以及导电聚合物 (聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等及各种衍生物), 其中活性炭是商业使用最广泛的电极材料。尽管这些材料

已展现出较好的效果, 但仍存在自身的局限性。近年来, 过渡金属硫属化合物作为储能电极逐渐受到重视, 它们具有高电导率、丰富氧化还原活性和分层结构等特性, 能够通过促进离子和电子的快速运输, 实现高效电荷储存<sup>[5]</sup>。与硫化物相比, 金属硒化物具有更低的电负性、更高的电导率和更高的极化率, 这些特性使其具备更快的电子传输能力, 并与电解质离子的相互作用更强。此外, 硒较大的原子半径可诱导结构柔韧性, 并在掺入碳骨架或过渡金属化合物时起到提升电化学活性的作用<sup>[6-8]</sup>。基于上述特性, 金属硒化物作为电极材料, 近年来被广泛应用于各种储能器件, 包括二次电池和超级电容器<sup>[9-10]</sup>。金属硒化物作为电极材料, 在能量密度、功率输出、速率能力和循环稳定性方面具有显著优势, 是下一代 SC 电极材料的有力候选。

本文概述了金属硒化物的基本物理化学性质、常用合成方法及其在储能领域的相关应用, 展示了金属硒化物在不同储能器件上的多功能性和应用潜力。重点针对其在超级电容器中的应用, 详细介绍金属硒化物的能量储存机制、常用硒化物材料和电极性能提升策略, 并展望了金属硒化物基超级电容器的系统集成及其未来产业应用。

## 1 金属硒化物基本性质

### 1.1 晶体结构

金属硒化物 ( $MSe_x$ ) 的晶体结构可以被简单地分为层状结构和非层状结构。层状硒化物是一类具有  $MSe_2$  分子结构形式的材料<sup>[11-13]</sup>, 金属原子通过共价键与相邻的两层硒化物层连接形成三明治结构 (Se-M-Se), 每组 Se-M-Se 层通过范德华力结合<sup>[14]</sup>。金属和硒原子的不同配位形式使  $MSe_2$  有 3 种晶相 (1T、2H 和 3R), 其中 1T 相为八面体配位, 2H 和 3R 为三方棱柱配位[图 1(a)]。随着金属元素

的变化,层间距会略有不同。调节化合物层间距和扩展二维材料体系已成为推动能量转换和储能器件发展(包括太阳能电池、热电器件、电催化剂、超级电容器和可充电电池)的高效研究方案<sup>[17-20]</sup>,这是因为层间间距会影响离子的扩散动力学,扩展的

层间距可以显著降低离子扩散能垒,展现出更快的离子插入和扩散行为、快速电极动力学、高速率性能等电化学性能<sup>[21-24]</sup>。此外,某些化学式为 $MSe_2$ 的金属硒化物为非层状结构,这些三维结构的 $MSe_2$ 可以提供更多的活性位点,增强催化活性<sup>[25-26]</sup>。

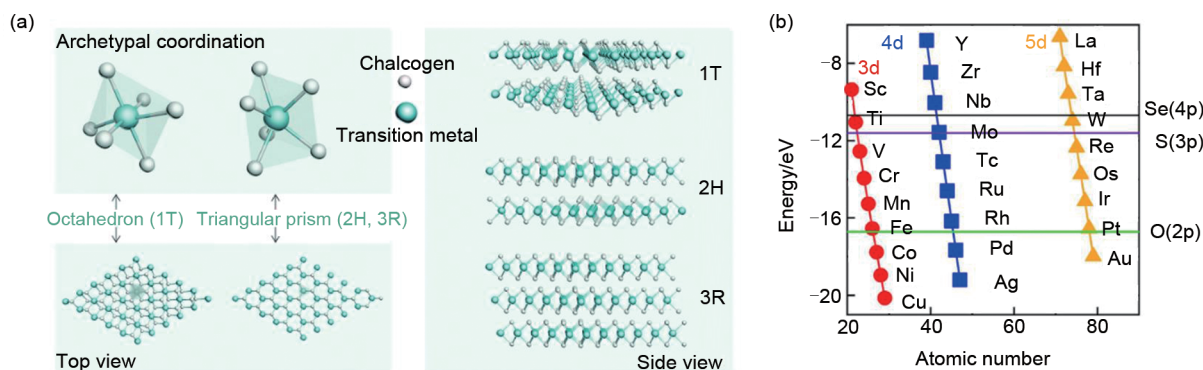


图1 (a)  $MSe_2$ 及其典型的1T、2H和3R结构(俯视图和侧视图)<sup>[16]</sup>; (b) 具有3d、4d和5d能级的原子轨道能量<sup>[16]</sup>  
Fig. 1 (a) Illustration of  $MSe_2$  and their typical 1 T, 2H and 3R structures (top and side view)<sup>[16]</sup>, (b) Energy diagram of atomic orbitals with 3d-, 4d- and 5d- energy levels<sup>[16]</sup>

## 1.2 电子结构

了解金属硒化物的电子结构对于调整硒化物的能量储存和催化性能至关重要。硒元素的电子结构为 $4s^2 4p^4$ ,空的3d轨道的能级非常接近3s和3p轨道,因此3d轨道也可能参与成键。这种电子结构允许硒原子从电负性较小的元素中获得两个电子,形成 $Se^{2-}$ ;或者与电负性较大的元素共享电子,形成含有两个共价键的共价化合物。其中金属和硒之间存在强烈的共价相互作用,使其易于与过渡金属形成共价金属硒化物<sup>[4,16]</sup>。值得注意的是,硒化物

的电子结构可以在一定程度上根据过渡金属的原子d轨道和硫族的p轨道的能量图调控[图1(b)]<sup>[16]</sup>。同时,金属原子之间也相对容易互相成键,过渡金属硒化物复杂的键合模式和结构使它们在光学、电学、磁学和催化方面获得多种复杂性质<sup>[27]</sup>。

## 1.3 物理化学性质

在超级电容器等电化学储能领域,常用的金属硒化物包括硒化钼、硒化钨、硒化镍、硒化钴、硒化锰、硒化铁、硒化钒、硒化铜等,这些物质的基本物理化学性质见表1。

表1 常见金属硒化物的物理化学性质

Table 1 Parameters of typical metal selenides

金属硒化物	分子量	晶体结构	晶格参数/nm	禁带宽度/eV	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	水溶性	外观颜色
MoSe <sub>2</sub>	253.86	六方层状	$a=b \approx 0.329, c \approx 1.289$	1.1~1.7	6.90	不溶于水	黑色固体
WSe <sub>2</sub>	341.76	六方层状	$a=b \approx 0.328, c \approx 1.298$	1.44~1.63	9.32	不溶于水	黑色粉末
NiSe <sub>2</sub>	137.67	立方晶系	$a=b=c \approx 0.596$	约2.65	8.64	不溶于水	灰色块状固体
CoSe	137.89	六方晶系	$a=b \approx 0.362, c \approx 0.529$	约1.70	7.65	不溶于水	黄色结晶粉末
MnSe	133.91	立方晶系	$a=b=c \approx 0.546$	1.1~2.3	5.5	不溶于水	灰色结晶粉末
FeSe	134.80	四方晶系	$a=b \approx 0.377, c \approx 0.552$	1.6~2.5	6.78	不溶于水	黑色粉末
CuSe	142.51	六方晶系;	$a=b \approx 0.394, c \approx 1.725$	约1.77	5.99	不溶于水	黑色晶体
VSe <sub>2</sub>	208.86	六方晶系	$a=b \approx 0.336, c \approx 0.609$	约1.4	5.85	不溶于水	黑色固体
SnSe	197.67	正交晶系	$a \approx 1.149, b \approx 0.444, c \approx 0.414$	0.55~1.63	6.18	不溶于水	灰色晶体

## 2 金属硒化物的合成方法

金属硒化物的性能依赖其形貌、尺寸和成分等参数。金属硒化物有块体、薄膜和粉体等不同的形

态,在电化学储能中基本使用的是微纳米粉体。金属硒化物纳米材料有不同的合成方法<sup>[28]</sup>,这里总结了几种典型的合成方法,包括热液法、溶热法、化学气相沉积法、模板导向法等。

## 2.1 热液法

如图2(a)所示, 热液法使用专用封闭容器(如特氟龙衬里的高压釜), 采用水性溶液作为前体, 通过控制选择性不溶或可溶元素的扩散来生成结晶态化合物。通过调整加热速率和环境压力等反应条件, 来调整产物质[29,33]。Wu等[34]报道了一种典型的

两步热液工艺, 以预先制备的层级超薄 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片为前体, 在 $\text{NaHSe}$ 溶液中 $180^\circ\text{C}$ 条件下水热4 h进行硒化处理, 获得结构保持良好且厚度可控的二维 $\text{NiSe}$ 纳米片。热液法因其成本效益高、合成参数可控和环境友好而被广泛采用, 该方法已被广泛应用于金属硒化物的合成。

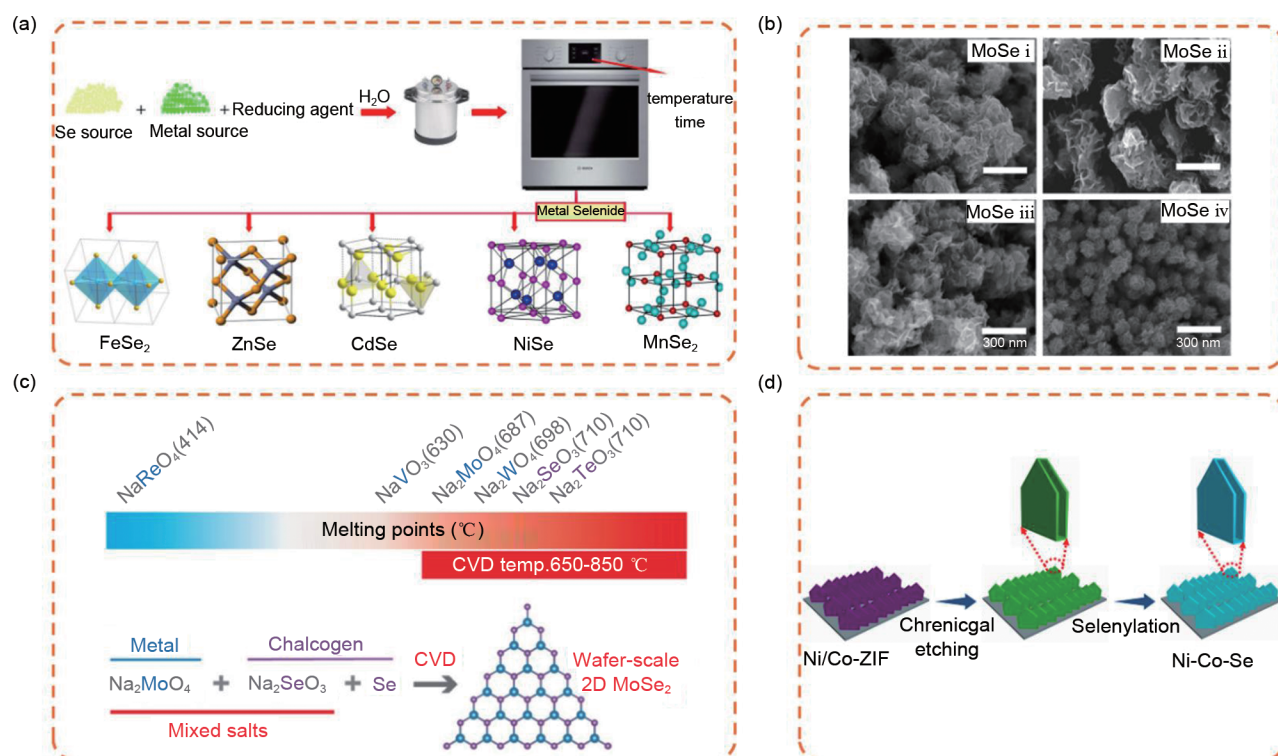


图2 (a) 不同金属硒化物的热液合成路线和结构<sup>[29]</sup>; (b) 通过溶剂热合成的以不同 $\text{Mo}(\text{CO})_6 : \text{Se}$ 摩尔比获得的 $\text{MoSe}$ 纳米粒子的SEM图像。i) 1 : 2, ii) 1 : 3, iii) 1 : 5, iv) 1 : 6<sup>[30]</sup>; (c) 使用混合过渡金属盐和硫族盐增强2D过渡金属二硫化物的CVD生长, 指示几种盐前体熔点的色带以及使用混合盐前体增强晶圆级2D $\text{MoSe}_2$ 薄膜CVD生长的合成策略<sup>[31]</sup>; (d) 空心 $\text{Ni-Co-Se}$  ( $\text{H-Ni-Co-Se}$ )结构的合成过程<sup>[32]</sup>

**Fig. 2 (a) Schematic illustration of hydrothermal synthesis route and corresponding structures of various metal selenides<sup>[29]</sup>, (b) SEM images of  $\text{MoSe}$  nanoparticles synthesized by solvothermal method with different  $\text{Mo}(\text{CO})_6 : \text{Se}$  molar ratios: i) 1 : 2, ii) 1 : 3, iii) 1 : 5, iv) 1 : 6<sup>[30]</sup>, (c) Enhanced CVD growth of 2D transition-metal dichalcogenides with mixed transition metal salts and chalcogen salts, color bar indicating the melting points of several salt precursors, and the synthetic strategy for enhanced CVD growth of wafer-scale 2D  $\text{MoSe}_2$  films with mixed-salt precursors<sup>[31]</sup>, (d) Schematic of the synthesis process for hollow  $\text{Ni-Co-Se}$  ( $\text{H-Ni-Co-Se}$ ) structures<sup>[32]</sup>**

## 2.2 溶热法

溶热法的合成与热液法类似, 但采用非水性溶液作为前体。与热液法相比, 可以选择更多种类的有机溶剂作为反应介质, 且反应温度范围较大。使用有机溶剂作为溶热介质可以防止凝聚, 并通过调整混合溶液的成分来控制产物的形态和相态结构。多种金属硒化物通过这种方法制造出了不同纳米结构, 如纳米棒、纳米花、纳米线和空心微球等结构

[图2(b)]。Nguyen等<sup>[30]</sup>以 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和硒粉为前体,  $N,N$ -二甲基甲酰胺为溶剂, 通过溶热法在 $200^\circ\text{C}$ 下反应10 h, 经洗涤干燥后成功制备出粒径均匀的 $\text{MoSe}$ 纳米颗粒。这种方法因成本低廉、环境友好且合成的材料形态均匀而被青睐。

## 2.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法(CVD)已被广泛用于构建高性能膜状材料, 如金属、碳材料和金属化合物。在

化学气相沉积过程中,基板暴露于挥发性前体,这些前体可以在基板上发生反应或分解,生成薄膜或二维层状材料。Purohit等<sup>[35]</sup>在真空条件下将CdSe粉末沉积于玻璃和氧化铟锡(ITO)等基底上,随后在不同温度下进行退火处理,成功制备出厚度可控的CdSe纳米薄膜。CVD方法已被用于制备金属硒化物材料,其中金属有机化学气相沉积(MOCVD)是制造过渡金属硒化物薄膜最广泛使用的技术。金属源与硒源的比例、基底类型和温度等参数CVD方法合成金属硒化物薄膜中起着重要作用[图2(c)],通过调控制备中各因素,可以获得具有高电化学性能的硒化物<sup>[34]</sup>。

#### 2.4 模板导向法

这种方法通常以多孔材料、界面活性剂、共聚物和纳米结构材料等作为模板,引导硒化物在模板材料结构基础上生长,获得多孔、中空或有序阵列结构。Wang等<sup>[36]</sup>采用阳离子表面活性剂对石墨烯进行表面功能化修饰,利用静电相互作用诱导带正电的石墨烯与带负电的ZnSe量子点进行模板导向自组装,成功构筑了石墨烯/ZnSe量子点复合结构。该方法特点在于能精确复制模板的精细结构,获得具有规则介孔或大孔的高比表面积材料[图2(d)]。但工艺步骤烦琐,模板的制备与去除可能引入杂质或破坏结构<sup>[32]</sup>。

除上述方法外,单锅加热法、脉冲激光沉积、电沉积法和分子束外延等方法已被报道能制造过渡金属硒化物。每种合成方法根据需求和合成材料的应用,各有优缺点。通过选择合适的制备方法和参数调节,可以控制最终产品的形态和结构,以适应电化学储能领域的应用<sup>[37-38]</sup>。

### 3 金属硒化物的电化学储能

与同主族的氧(O)、硫(S)相比,硒(Se)的电负性更小,硒原子和成键的电子间的化学键也更弱,所以金属硒化物的电化学活性比金属氧化物、氢氧化物、硫化物等要高得多<sup>[39-40]</sup>。因此,以金属硒化物作为电极用于电化学储能很早便开始研究,早期主要用于锂/钠离子电池<sup>[41]</sup>,后续逐渐扩展到超级电容器领域。

#### 3.1 二次电池

锂离子电池是最为常见的二次电池,负极材料主要为石墨<sup>[42]</sup>。金属硒化物凭借更高的比容量而成为潜

在候选材料<sup>[43]</sup>。层状硒化物可用于构建稳定的固态电解质界面膜(SEI膜),抑制锂枝晶生长[图3(a)]<sup>[44]</sup>。较大的层间距可以将储锂机制转化为插层反应,缓解枝晶问题<sup>[49]</sup>。纳米工程可以有效缓解体积膨胀,提升电化学性能<sup>[50]</sup>。多金属硒化物中不同金属的协同效应可实现组织结构和电子结构调制<sup>[51]</sup>。多相异质结构可增强界面电荷动力学,提升倍率性能<sup>[52]</sup>;一些金属(如锡、铜、锗和铋)在长循环中与锂可发生逆合金化,缓解体积膨胀[图3(b)]<sup>[45]</sup>。金属硒化物和碳材料复合可以有效改善材料的离子传输和电子导电性。碳材料还可与金属形成共价键,形成应力缓冲层,缓解体积膨胀<sup>[53]</sup>。多孔或层状碳材料也可构建弹性框架,缓解体积膨胀<sup>[54]</sup>。引入杂原子的碳材料可调节界面电场,打开更多扩散通道,促进离子传输[图3(c)]<sup>[46]</sup>。碳掺杂金属硒化物用于高性能锂离子电池电极材料具有广阔的研究空间。

钠离子电池凭借丰富的钠资源、低成本和无毒性成为新一代的二次电池<sup>[55]</sup>。金属硒化物在钠离子电池电极材料中也展现出强劲的竞争力<sup>[56]</sup>。针对硒化物在循环过程中发生的转化反应或合金化反应引起的体积变化,结构损伤和SEI失稳问题,结构设计和碳涂层设计是有效的解决策略<sup>[14]</sup>。设计特定的结构,如海胆状CoSe<sub>2</sub><sup>[57]</sup>、FeS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>纳米球<sup>[58]</sup>、空心FeSe<sub>2</sub>纳米颗粒<sup>[59]</sup>和空心碳纳米球(ZnSe@HCN)<sup>[60]</sup>等,均可暴露更多活性位点。碳涂层策略通过建立碳和硒化物之间的有效包覆,提升电子导电性<sup>[61]</sup>。Tian等<sup>[47]</sup>合成了一种具有独特框架结构的FeSe<sub>2</sub>/rGO复合材料,独特的结构加速了电化学反应动力学,实现了快速离子传输,并缓解了体积膨胀[图3(d)]。Gao团队<sup>[48]</sup>开发了一种碳纳米管组合法,合成了分级海胆状卵黄壳结构的碳包覆的硒化镍颗粒[图3(e)],利用硒化过程中相变诱导的晶格失配扩大了储钠空间,显著提升电极耐久性。上述策略展示了金属硒化物复合材料在钠离子电池应用中的独特优势与广阔前景。

在其他的二次电池中,如钾离子电池、镁离子电池、铝离子电池等,金属硒化物也作为电极得以应用。在钾离子电池中,金属硒化物的层状结构可适应钾离子的大半径<sup>[62-63]</sup>,构建高稳定的硒化物电极。在镁离子电池中,Mg<sup>2+</sup>与主体晶格之间强静电相互作用,导致离子扩散缓慢,阻碍了Mg<sup>2+</sup>的可逆脱嵌。硒化物作为一种可用的阴极材料,其d-p轨

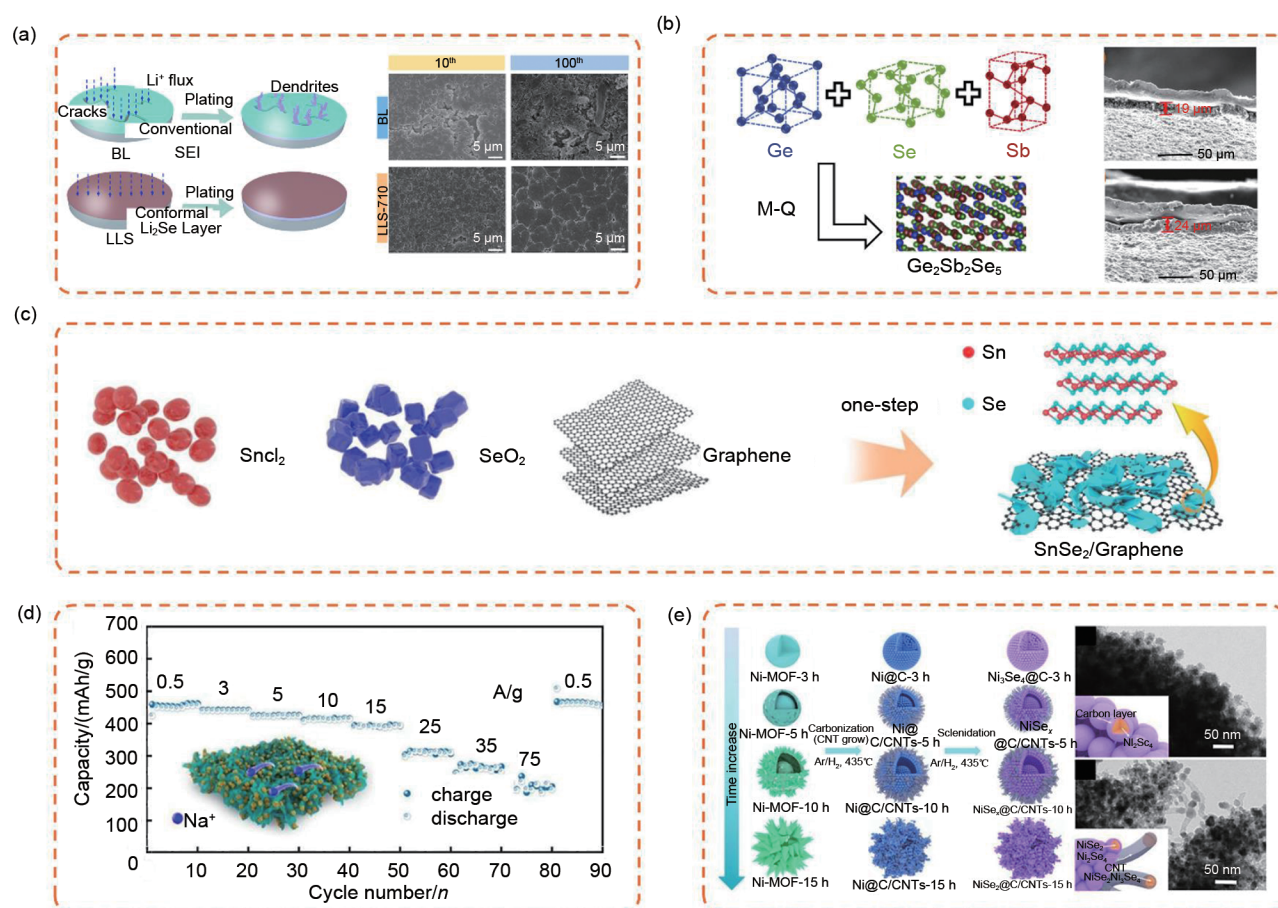


图 3 (a)  $\text{Li}@\text{Li}_2\text{Se}$  阳极的制备及 SEM 图像<sup>[44]</sup>; (b) 通过熔融淬火从结晶源制备玻璃态  $\text{GSSe}$  粉末, 以及电极的体积膨胀情况<sup>[45]</sup>; (c)  $2\text{D}/2\text{D}$   $\text{SnSe}_2/\text{石墨烯}$  异质结构的合成与组装过程<sup>[46]</sup>; (d)  $\text{FeSe}_2/\text{rGO}$  阳极的倍率性能<sup>[47]</sup>; (e)  $\text{Ni-MOF}$  在不同时间内的演变和制备硒化镍/碳复合材料的策略<sup>[48]</sup>

Fig. 3 (a) Fabrication and structural characterizations of the  $\text{Li}@\text{Li}_2\text{Se}$  anodes, and the SEM images<sup>[44]</sup>, (b) Preparation of glassy  $\text{GSSe}$  powder from crystalline sources *via* melt-quenching, and volume expansion of electrode<sup>[45]</sup>, (c) Schematic illustration of synthesis and assembly process for  $2\text{D}/2\text{D}$   $\text{SnSe}_2/\text{graphene}$  heterostructure<sup>[46]</sup>, (d) Rate performance of  $\text{FeSe}_2/\text{rGO}$  anode<sup>[47]</sup>, (e) Schematic illustrations for evolution of  $\text{Ni-MOF}$  in different hours and strategy for fabricating nickel selenides/carbon composites<sup>[48]</sup>

道杂化诱导的电荷离域被认为是  $\text{Mg}^{2+}$  可逆插入的关键因素, 从电子结构的角度为多价离子电池材料设计提供了新思路<sup>[16]</sup>。铝离子电池理论容量远高于锂离子, 已成为电化学储能中的重要研究方向, 金属硒化物凭借电压和容量高于碲、硫和氧化物, 成为铝离子电池材料的有力候选<sup>[64]</sup>。

### 3.2 超级电容器

超级电容器具有高功率密度、长循环稳定性、快速充放电速率和高安全性<sup>[65-68]</sup>, 成为连接电池与电容器的重要器件, 目前在消费电子设备、电力系统和混合动力电动汽车等领域有广泛应用<sup>[69-73]</sup>。图 4 所示为不同电化学储能器件的拉贡图<sup>[74]</sup>, 兼具高能量密度和功率密度的电化学储能器件是人们追求

的目标, 其中“双高”型超级电容器是研发的重要方向, 硒化物电极是实现这一目标的潜在方案。

超级电容器主要由正负两个电极、集流体、隔

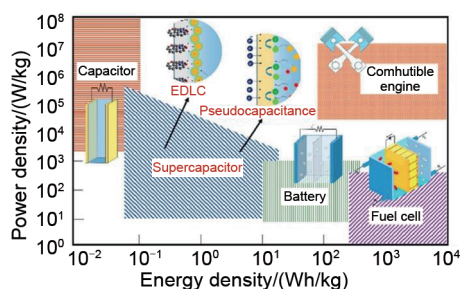


图 4 各种储能装置的拉贡图<sup>[74]</sup>  
Fig. 4 Ragone plot of various energy storage devices<sup>[74]</sup>

膜和电解质四个部分组成, 具体结构如图 5(a) 所示。根据电荷储存机制的不同, SC 大致可分为三类: 双层电容器 (EDLC)、赝电容器和混合型超级电容器 (HSC) [76-78]。EDLC 通过静电作用在电极/电解质界面吸附电荷来储存能量, 不发生氧化还原化学反应。赝电容器中的电荷储存机制核心在于活性电极材料表面或近表面发生高度可逆的快速法拉第氧化还原反应, 从而进行能量存储。混合型超级电容器融合了 EDLC 和赝电容器的机制, 同时遵循法拉第和非法拉第机制。

(1) EDLC 通过静电作用在电极/电解质界面吸附电荷来储存能量, 不发生氧化还原化学反应。施加电压时, 电解质中的阴阳离子在电场作用下分别扩散储存到正负电极中, 在电极与电解质界面形成两个电荷层[图 5(b)] [79-81]。即 EDLC 工作原理基于电荷储存机制, 能量以静电势能的形式储存在这两个电荷层之间的电场中 [82]。EDLC 储能机制不涉及氧化还原反应或物质相变, 因此具有高功率密度、快速充放电速率和超长循环寿命等特点 [83-85]。然而, 受限于界面储能机制, 其相对较低的能量密度仍是

一个关键缺点 [86]。碳材料因其大表面积、高电导率、良好的电化学稳定性和低成本, 成为制造 EDLC 广泛使用的材料 [75]。目前市售的超级电容器基本都是双层电容器, 以活性炭为电极材料, 采用有机系电解质体系。学术研究则涉及各种类型的碳基材料, 包括零维碳材料 (碳纳米球、碳量子点等) [87-88]、一维碳材料 (碳纳米管、碳纳米纤维和碳纳米棒) [89-91]、二维碳材料 (石墨烯、层状或片状碳等) [92]、三维碳材料 (由低维碳纳米材料组装而成) [89-90]。

(2) 区别于静电吸附机制的 EDLC, 赝电容器中的电荷储存机制核心在于活性电极材料表面或近表面发生高度可逆的快速法拉第氧化还原反应, 从而进行能量存储 [图 5(c)] [93-94]。由于法拉第反应不仅发生在电极表面, 也发生在电极表面附近, 因此赝电容器的比电容和能量密度高于 EDLC。但是, 氧化还原反应的动力学相对较慢, 导致其功率密度通常低于 EDLC, 且反应过程中易发生容量衰减 [95]。赝电容器的电极材料主要包括过渡金属氧化物/硫化物/硒化物 [81]、过渡金属氢氧化物 [96] 和导电聚合物

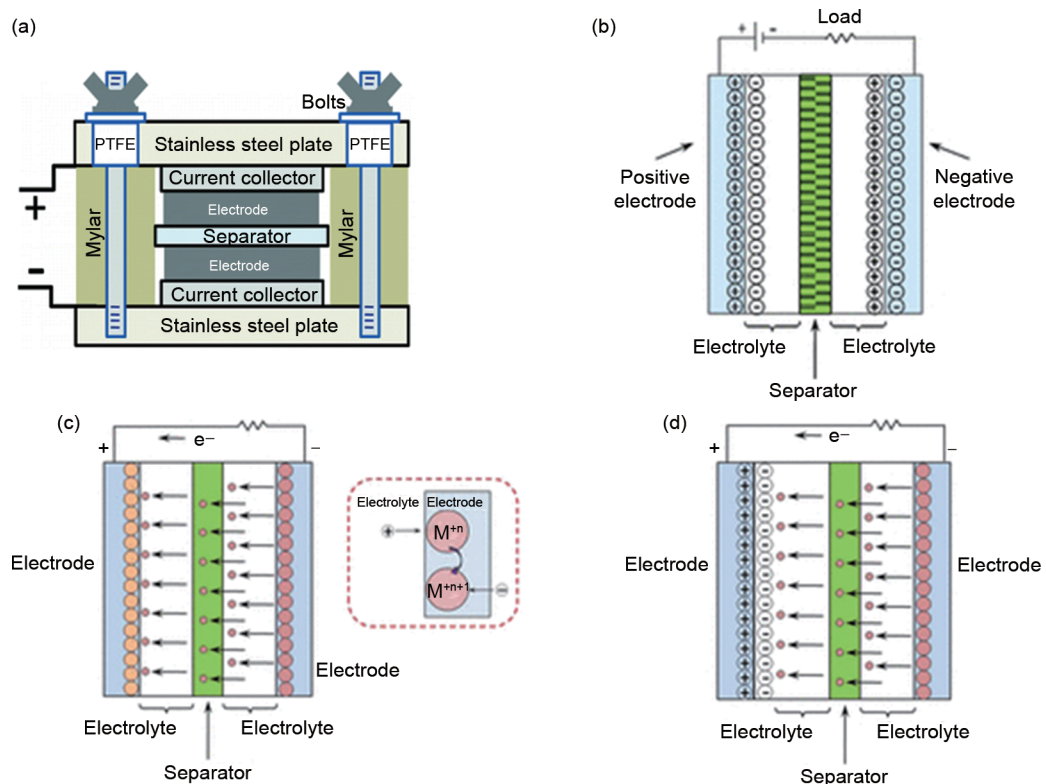


图 5 (a) 超级电容器的结构。超级电容器的工作机理 [75]: (b) 双电层电容器; (c) 赝电容器; (d) 混合超级电容器  
Fig. 5 (a) Structure of supercapacitors. Schematic diagram of working mechanism of supercapacitors [75]:  
(b) Electric double-layer capacitor, (c) Pseudocapacitor, (d) Hybrid supercapacitor

(如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩及各种衍生物)<sup>[97]</sup>, 通常为水系电解液体系。

(3) EDLC表现出高功率密度和优异的循环稳定性, 但比电容较低; 赝电容器具有较高的比电容, 但存在功率密度和循环稳定性较差的问题<sup>[76]</sup>。混合超级电容器, 顾名思义, 融合了EDLC和赝电容器的机制, 同时遵循法拉第和非法拉第机制[图5(d)]<sup>[81]</sup>。混合型超级电容器通常由一个基于双电层储能的电容型电极和一个基于快速表面法拉第反应的赝电容型电极构成, 通常以碳材料作为负极, 无机化合物或导电聚合物作为正极, 展现出更高的能量密度。在混合超级电容器中, 还包括电池型电容器(BSH)这一类型, 结合电池型正极和电容性负极, 这种配置共同利用超级电容器和电池的特性, 可实现较高的能量密度和功率密度, 如锂离子电容器等, 但电池型电极的较慢反应动力学限制了其功率和循环寿命<sup>[98-99]</sup>。

超级电容器的性能关键依赖于电极材料的结构和性质, 电极材料的层状、管状或分层纳米结构可以促进电荷传输和离子扩散, 从而提升超级电容器的功率密度和循环稳定性。碳材料、金属氧化物/氢氧化物和导电聚合物常被选为超级电容器的电极材料。寻找新的电极材料是实现超级电容器理想性能的关键挑战<sup>[97]</sup>。纳米结构金属硒化物因其类似石墨的分层结构以及固有的电学和机械特性, 近年来在超级电容器受到广泛的关注<sup>[100]</sup>。下面将详细介绍金属硒化物基超级电容器。

## 4 超级电容器中的金属硒化物电极

金属硒化物的能量储存机制取决于其组成和结构。不同金属硒化物电极材料中, 每种储能机制贡献的百分比可能有所不同, 且储能机制也可能受到所用电解质的影响。纯硒的理论比容高达678 mAh/g<sup>[60]</sup>, 然而其高电容特性迄今尚未被高效利用。因此, 未来有必要进一步探讨超级电容器中金属硒化物的能量储存机制。

对于EDLC机制, 其性能通常与材料的形态、颗粒大小、表面积和孔隙结构等因素密切相关, 它们通过影响对电解质离子的吸附能力, 从而影响整体能量储存能力。金属硒化物大比面积和高导电性等特性, 有利于超级电容器中的EDLC行为。纳米线、纳米片、纳米球等具有较大的活性位点和高比

表面积, 可促进电解质与电极表面之间丰富的双层电容形成, 从而增强EDLC效应<sup>[102]</sup>。

赝电容机制受多种因素影响。金属硒化物材料的具体组成和结构起关键作用, 因为它们决定了氧化还原反应的活性位点。硒化物的晶体结构通常呈现层状, 金属原子层位于两层Se原子层之间, 通过范德华力连接。独特的层状结构使得离子的嵌入/脱嵌更为便捷可逆, 从而实现快速的氧化还原反应<sup>[4]</sup>。金属硒化物的三维复合结构也可以促进材料内的快速离子传输和离子的可逆吸附/脱附, 从而提升超级电容器中的整体电化学性能。

对于硒化物电极而言, 若纳米材料尺寸很小且表面积很大, 可具有明显的EDLC机制。对于大多数的硒化物电极, 基本都表现为赝电容特性。赝电容机制也经历了一个发展的过程, 最初的赝电容被定义为完全类似于双电层电容, 但电极为非碳材料, 如氧化钨等, 这是狭义的赝电容定义。随着研究的进展, 人们发现很多金属氧化物/硫化物/硒化物、金属氢氧化物等具有明显的氧化还原反应, 表现出一定的电池特性, 但依然为表面/近表面的电化学反应, 这也被称为赝电容, 这是广义的赝电容定义。在一些特定的材料体系中, 如层状结构Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极, 其Li嵌入/脱出的过程虽然是一个体反应, 但依然表现出较明显的电容特性, 人们将其称为插入型赝电容, 对应的电容器被称为电池型电容器, 比如锂离子电容器、钠离子电容器、铵离子电容器等, 都属于这种类型。金属硒化物电极的氧化还原特性非常丰富, 有人称金属硒化物为赝电容电极, 也有人称金属硒化物为电池型电极。Hou等<sup>[103]</sup>在研究NiCoSe<sub>2</sub>电极材料时发现, 新制备的电极并未表现出优异的电容性能, 但在约100次CV循环后展现出约750 F/g的赝电容。通过系统分析揭示了其储能机制: 电极材料在CV扫描过程中电氧化生成的CoOOH/NiOOH双活性相才是赝电容的真实来源, 而非NiCoSe<sub>2</sub>材料本身。这一发现说明, 金属硒化物的储能机制可能存在“激活过程”, 为深入理解硒化物电极的复杂储能机制提供了新视角。

### 4.1 单金属硒化物

SnSe是一种二维IV-VI族化合物半导体, 以正交晶相存在, 具有p型导电性。二硒化锡(SnSe<sub>2</sub>)属于SnSe族, 但具有n型导电性, 在晶体学上呈六方相。沿晶体b和c轴的强化学连接和沿较长a

轴的弱范德华键结合在一起, 分别在 SnSe 和 SnSe<sub>2</sub> 中呈现层状结构<sup>[74]</sup>。在 2014 年, 硒化锡 (SnSe) 最早作为超级电容器的电极材料被报道<sup>[104]</sup>。Zhang 等<sup>[104]</sup>使用一锅化学合成法制备了 SnSe 纳米片和 SnSe<sub>2</sub> 纳米盘, 在 0.5 A/g 的电流密度下, 循环 1000 圈后, SnSe 的容量保持率为 99.2%, SnSe<sub>2</sub> 为 99%。在实际中, 用于制造电极的结合剂会降低电极材料的电化学性能, 因此更倾

向于采用无结合剂的电极制造方式。Wang 等<sup>[105]</sup>在碳布基板上采用喷涂技术合成了无黏结剂的 SnSe 电极用于超级电容器[图 6(a)], 在不同电流密度下, 2200 次循环表现出长期循环稳定性和良好的倍率性能。Pandit 等<sup>[106]</sup>采用单罐胶体法合成 SnSe 二维六方纳米片[图 6(b)], 制备成无黏结剂的电极材料用于超级电容器, 在 1.5 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, 循环 4500 圈后容量保持率高达 91%。

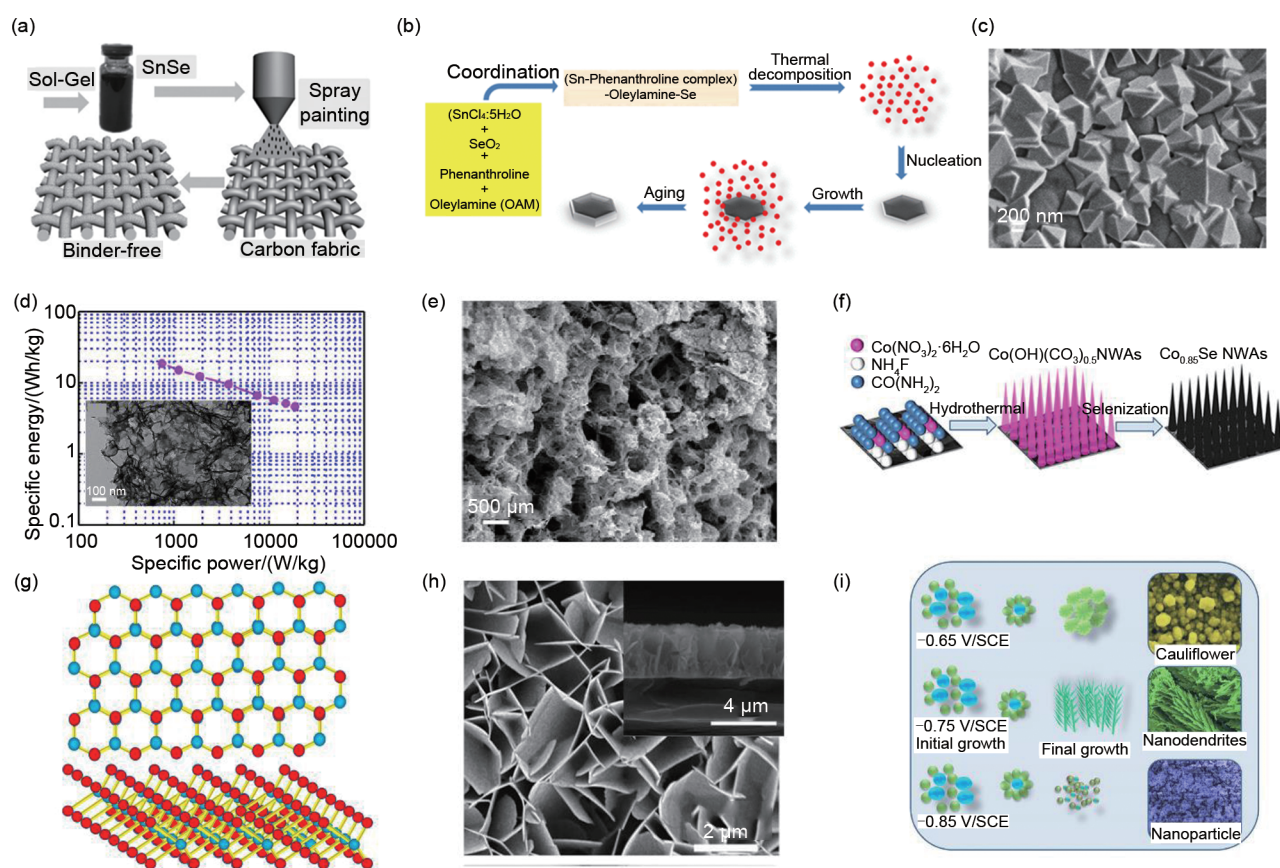


图 6 (a) 制备 SnSe 纳米晶体/碳纤维电极的喷涂工艺<sup>[105]</sup>; (b) 2D 六角形 SnSe 纳米片的一锅法胶体合成<sup>[106]</sup>; (c) 泡沫镍表面生长 NiSe<sub>2</sub> 纳米结构的 SEM 图像<sup>[107]</sup>; (d) 3D 互连超薄 CoSe 纳米片的 SEM 图像和电化学性能<sup>[108]</sup>; (e) 泡沫镍上 Co<sub>0.85</sub>Se 纳米片的 SEM 图像<sup>[84]</sup>; (f) Co<sub>0.85</sub>Se NWA 制备<sup>[109]</sup>; (g) 六方晶系 MoSe<sub>2</sub> 单层晶体结构<sup>[110]</sup>; (h) CuSe 纳米片薄膜的俯视图和侧视图的 SEM<sup>[111]</sup>; (i) 不同沉积电位沉积 Cu<sub>2</sub>Se 薄膜的可能机制和 SEM<sup>[112]</sup>

Fig. 6 (a) Schematic illustration of spray painting process for fabricating SnSe nanocrystal/carbon fabric electrodes<sup>[105]</sup>, (b) Schematic of one-pot colloidal synthesis of 2D hexagonal SnSe nanosheets<sup>[106]</sup>, (c) SEM images of NiSe<sub>2</sub> nanostructures grown on Ni foam<sup>[107]</sup>, (d) SEM image and corresponding electrochemical performance of 3D interconnected ultrathin CoSe nanosheets<sup>[108]</sup>, (e) SEM images of Co<sub>0.85</sub>Se nanosheets on Ni foam<sup>[84]</sup>, (f) Schematic illustration of preparation of Co<sub>0.85</sub>Se NWAs<sup>[109]</sup>, (g) Crystal structure of monolayer of hexagonal MoSe<sub>2</sub><sup>[110]</sup>, (h) Top-view and side-view SEM images of CuSe nanosheets film<sup>[111]</sup>, (i) Plausible mechanism for formation and SEM of Cu<sub>2</sub>Se thin films deposited by different deposition potential<sup>[112]</sup>

硒化镍 (NiSe) 是一种具有强导电性易实现电荷转移的电极材料, 硒化镍 (NiSe) 化学成分与硫化镍 (NiS) 相当相似, 被广泛作为超级电容器

电极材料研究<sup>[113]</sup>。NiSe 在碱性和酸性条件下均具备高稳定性, 这是其作为电极材料的另一大优势<sup>[114]</sup>。且 Ni 的电子价态结构为 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>, 因此可以与

Se 以多种不同化学计量比存在，如  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ 、 $\text{NiSe}_2$ 、 $\text{NiSe}$  和  $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ ，其中  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  被认为是最有前景的电极材料<sup>[74]</sup>。Meng 等<sup>[107]</sup>通过简单的单步热液法合成了金字塔状的  $\text{NiSe}_2$  纳米结构[图 6(c)]，电极表现出优异的电化学性能。

近年来，硒化钴（CoSe）因其半导体特性和低光学带隙而被广泛应用于太阳能电池和储能器件领域。Zhu 等<sup>[108]</sup>首次通过简易的热液合成法合成了具有三维互联结构的超薄 CoSe 纳米片，作为超级电容器电极材料[图 6(d)]，组装的混合电容器具有高比能（18.6 Wh/kg）和循环稳定性，在 5 A/g 下，经过 20000 次循环后的容量保留率高达 95.4%。Yang 等<sup>[84]</sup>通过单步热液方法，在镍泡沫上直接生长 3D 硒化钴纳米片[图 6(e)]，使电活性材料与集电器之间的接触电阻降低，为快速电子传递和电解质离子扩散提供了极佳的通道。Zhao 等<sup>[109]</sup>制备了一种具有有序排列纳米线阵列（NWA）结构的  $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ ，合成的电极具有极佳的微形态稳定性和快速的电子/离子传输速率[图 6(f)]。还有其他钴硒化物纳米结构可以作为 SC 电极材料，包括纳米管、纳米阵列和薄膜等。

二硒化钼（ $\text{MoSe}_2$ ）凭借其约 0.65 nm 的较大层间距，使离子更容易插入/脱嵌，本征理论电容高和窄带隙（约 1.5 eV）的特征，已被证明是超级电容器电极材料的理想选择。Xu 等<sup>[115]</sup>通过一种便捷的热液沉积方法，在大孔钛网格骨架上制成了无结合剂  $\text{MoSe}_2/\text{NS-Ti}$  的纳米片电极，增加了活性位点暴露，提升整体导电性。Upadhyay 等<sup>[110]</sup>通过简单的原位硒化方法成功制备了具有分层结构的  $\text{MoSe}_2$  纳米片[图 6(g)]，合成的  $\text{MoSe}_2$  纳米片具有堆叠板结构和多孔网络，促进快速电荷传输，具有更高的电化学反应动力学，超级电容器展现出较大的比容和长期循环稳定性。除了上述研究外，还有其他结构或改性的  $\text{MoSe}_2$  已被研究<sup>[116]</sup>。

硒化铜（CuSe）作为一种 p 型多功能半导体，在光电、传感和光催化领域展现出巨大应用潜力。且能以不同形式出现，包括  $\text{CuSe}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{CuSe}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ 、 $\text{Cu}_5\text{Se}_4$  以及非化学计量的复合物（如  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ）<sup>[117]</sup>。Li 等<sup>[111]</sup>通过简单的电沉积方法在金涂敷的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）基底上成功制备了一种新型的垂直排列的 CuSe 纳米片薄膜[图 6(h)]，利用 PVA-LiCl 凝胶作为固体电解质，制造出

对称柔性全固态超级电容器。该器件表现出较高的体积比电容和良好的循环稳定性。Shinde 等<sup>[112]</sup>通过改变沉积电位，构建了不同的纳米结构形态的  $\text{Cu}_2\text{Se}$ [图 6(i)]，并用于超级电容器电极材料。其他 CuSe 材料也被研究用于超级电容器及其他应用<sup>[118]</sup>。

#### 4.2 多金属硒化物

虽然单金属硒化物用于超级电容器已经表现出较好的电化学性能，然而混合金属硒化物作为潜在电容电极材料备受关注。通过将活性材料混合、掺杂、嵌入或融合，电极材料性能可以得到大大提升。本节内容将对混合金属硒化物进行总结和讨论。

基于镍钴的金属硒化物（Ni-Co-Se）：基于镍的硒化物具有卓越的电导性和高理论电容，由于氧化还原中间产物的低电导率，镍基硒化物通常表现出低速率能力。由于钴基材料的电化学活性低，因此钴基硒化物的比容量低。最新研究发现，镍和钴具有许多互补性质，两者结合可以整合镍和钴的优势，从而实现硒化物材料电化学性能的提升<sup>[119]</sup>。Li 等<sup>[120]</sup>采用两步水热法设计了一种具有中空纳米管的  $\text{NiCo}_2\text{Se}_4$  电极[图 7(a)]，并通过控制硒化过程中硒的加入，系统研究了镍钴硒化物合成过程中形态和化学结构的演化。Miao 等<sup>[121]</sup>通过简单的电沉积方法将活性材料（Ni-Co-Se）直接沉积在导电基材泡沫镍上[图 7(b)]，所制备的电极不需要导电剂和黏合剂，组装的超级电容器表现出优异的储能能力和倍率性能。Hu 等<sup>[119]</sup>通过低温硒化方法合成了一系列不同镍钴比的镍钴硒化物样品，硒化过程导致前体再结晶，形成具有纳米粒子和纳米片复合物的分级结构[图 7(c)]，基于  $\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{Se}_2$  的混合超级电容器也表现出高比能和比功率性能。此外还有大量关于 Ni-Co-Se 电极材料的纳米结构的研究，如空心球体、纳米线、纳米棒、纳米片、纳米颗粒等结构<sup>[126]</sup>。

基于锌钴的金属硒化物（Zn-Co-Se）：双金属锌钴氧化物/硫化物已被证明作为混合超级电容器电极材料具有优异的电化学活性，表明双金属锌钴硒化物在超级电容器应用中具有很大潜力。Cheng 等<sup>[122]</sup>制备了表面覆盖粗糙多孔针状纳米棒的 3D 分层海胆状结构 Zn-Co-Se 电极[图 7(d)]，所装配的 Zn-Co-Se 电极//活性炭超级电容器表现出高比能（77.78 Wh/kg）、高比功密度（222 W/kg）和良好

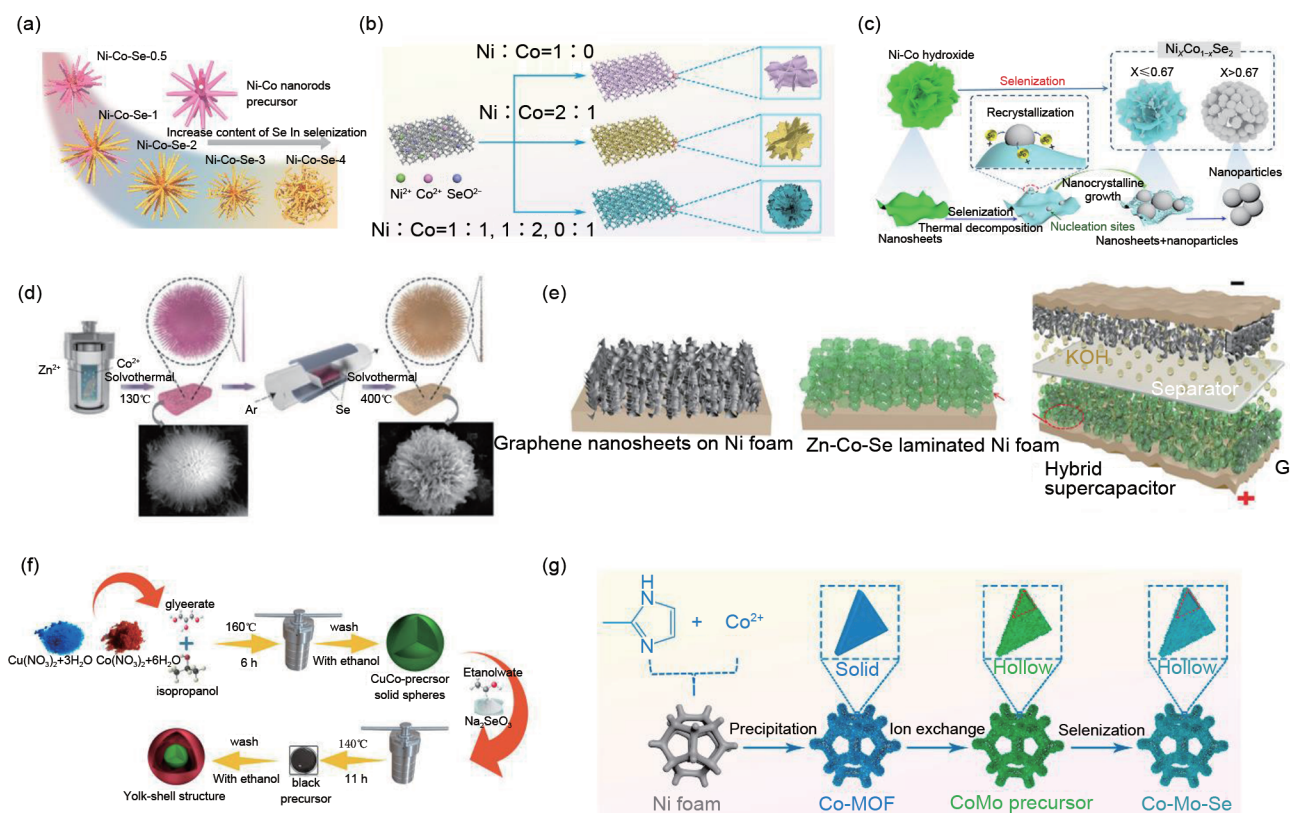


图7 (a) 不同浓度的硒反应物制备的镍钴硒化物的形态<sup>[120]</sup>; (b) Ni-Co-Se 样品制备<sup>[121]</sup>; (c) 低温硒化过程以及镍钴硒化物的硒化和结构转换机制<sup>[119]</sup>; (d) 分层 Zn-Co-Se 的制造工艺<sup>[122]</sup>; (e) FAHSC 的结构<sup>[123]</sup>; (f) 简易水热法制备 YS-CCS 微球的工艺<sup>[124]</sup>; (g) 泡沫镍上制备空心钴钼硒纳米片阵列<sup>[125]</sup>

Fig. 7 (a) Morphology of Ni-Co selenides prepared with different concentrations of Se reactant<sup>[120]</sup>, (b) Schematic illustration of synthesis process for Ni-Co-Se samples<sup>[121]</sup>, (c) Schematic of low-temperature selenization process and corresponding structure conversion mechanism of Ni-Co selenides<sup>[119]</sup>, (d) Schematic fabrication process of hierarchical Zn-Co-Se<sup>[122]</sup>, (e) Schematic construction of FAHSC<sup>[123]</sup>, (f) Schematic illustration of preparation process of YS-CCS microspheres by a facile hydrothermal method<sup>[124]</sup>, (g) Schematic illustration of synthesis process for hollow Co-Mo-Se nanosheet arrays on nickel foam<sup>[125]</sup>

的循环稳定性（10000次循环后容量保留率高达80%）。Chebrolu等<sup>[123]</sup>采用简单的电沉积技术在导电基材上生长 Zn-Co-Se，作为柔性超级电容器新型无黏合剂电极材料使用[图7(e)]，具有高比容和优异的倍率性能。

基于铜钴的金属硒化物（Cu-Co-Se）：铜的导电性优于镍、锰等，基于 Cu-Co-Se 的复合电极具备有力竞争。Tavakoli等<sup>[124]</sup>通过一种简易的两步热液法合成了蛋黄壳的  $\text{CuCo}_2\text{Se}_4$  微球[图7(f)]，组装后的超级电容器器件表现出高能量密度（9.45 Wh/kg）、高功率密度（850 W/kg）和循环稳定性（6000次循环后容量保留率高达88%）。Moosavifard等<sup>[127]</sup>采用两步合成法，先简单溶热合成铜钴球，随后进行硒化工艺，设计了一种纳米多孔双金属铜钴硒化物空心球。基于 CCS<sub>e</sub> 阴极，活

性炭阳极的混合超级电容器展现出高能量密度（32.4 Wh/kg）、高功率密度（16 kW/kg）和极佳的循环稳定性。

基于钴钼的金属硒化物（Co-Mo-Se）：设计有利的微观结构是提升超级电容器性能的重要方式，金属有机骨架（MOF）因其可调成分、大比表面积和孔隙度而成为研究热点，且利用 MOF 作为模板可以用于制备其他材料的空心结构<sup>[128]</sup>。Miao等<sup>[125]</sup>通过离子交换及硒化工艺，合成了中空的 Co-Mo-Se 纳米片阵列[图7(g)]，空心纳米片结构展现出良好的导电性，使 Co-Mo-Se 样品展现出增强的电化学特性、高电容特性和优异的循环寿命，组装的超级电容器表现出良好的能量密度和循环稳定性。Ma等<sup>[129]</sup>通过结合后退火工艺的高效气泡模板化方法，制备分层钴钼硒化物（ $\text{CoSe}_2/\text{MoSe}_2$ -3-1）空

心纳米球，得益于层级空心结构和活性材料的最大化利用，新型双金属硒化物获得了卓越的电化学性能，与活性炭共同组装的超级电容器器件表现出高功率密度（799.2 W/kg）、高能量密度（51.84 Wh/kg）和卓越的循环稳定性（10000次循环后容量保持率高达93.4%）。

## 5 电极性能提升策略

目前需要制造新型金属硒化物以解决电化学储能领域的挑战。将金属硒化物纳米结构材料与其他功能材料复合制备，整合复合材料各部分的优势是满足未来电化学储能应用需求的有前景方法。与此同时，对复合材料协同效应的机制也需进一步研究。总体而言，金属硒化物有望成为高性能超级电容器电极材料，但仍需进一步优化其性能以适应实际应用。可采用多种策略以最大化金属硒化物的电化学性能，如复合材料改性、形态工程、界面工程和缺陷工程。通过结合金属硒化物固有优势与这些工程策略，开发出具有高能量储存能力、高能量密度和功率密度以及卓越循环稳定性的电极材料，使其成为先进储能系统的有力竞争者。

### 5.1 复合材料改性

多金属硒化物表现出优越的性能，包括协同增强效应、增加活性位点和提升电导率。然而，多金属硒化物电极材料的实际应用受到体积变化、结构坍塌和电化学反应过程中纳米颗粒聚集等问题的阻碍。为克服这些限制，将碳、聚合物或MXene材料与金属硒化物复合是一种有效的策略<sup>[130]</sup>。

碳纳米管（CNT）作为复合材料可以提供优异的电导性、更大的比表面积和丰富的电化学活性位点。Chen等<sup>[131]</sup>将NiSe纳米颗粒电沉积在碳纳米管上，并交织形成多孔网络结构（CNT@NiSe/SS）[图8(a)]，电极材料作为超级电容获得了比单独NiSe和碳纳米管更高的能量密度（32.1 Wh/kg）和功率密度（832 kWh/kg）。还原氧化石墨烯（rGO）具有大的比表面积、卓越的电导率和结构稳定性增强特性，是与金属硒化物复合的理想材料。Moosavifard等<sup>[132]</sup>通过简易的自模板法制备了一种包裹在rGO导电网络中的多孔空心铜钴硒化物微球（rGO-CCSe）[图8(b)]，制备的混合超级电容器器件实现了极高的能量密度值（57.8 Wh/kg）和长循环稳定性（10000圈循环后的容量保持率高

达87.7%）。MXene是一种新型二维材料，具有亲水性质和优于石墨烯的金属导电性，在储能领域已展现出巨大的应用潜力。Jiang等<sup>[133]</sup>通过单罐热液合成法制备了超薄 $Ti_3C_2T_x$  MXene纳米片包裹在八面体NiSe<sub>2</sub>上的电极材料（NiSe<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>）[图8(c)]，Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>与NiSe<sub>2</sub>之间的强界面相互作用，赋予电极材料更高的导电性、更快的电荷转移能力和更多的电化学活性位点，复合电极材料展现出卓越的电化学性能。

### 5.2 形貌工程

电极材料的形貌对其电化学性能有着关键影响。研究表明，活性材料的形貌影响特定性能，如活性位点、离子扩散路径和材料的亲疏水性。一维纳米结构可以降低材料内部阻抗，提供更加高效的电子和离子传递途径。Wan等<sup>[134]</sup>通过电沉积技术在碳布纤维上原位沉积CoFe<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>纳米线，随后采用热液法进一步覆盖了CoNi-CH纳米线，合成了具有独特的纳米线形态的CoFe<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>@CoNi-CH电极[图8(d)]，纳米线阵列结构提供了大的比表面积和层级孔隙结构，能够暴露大量电活性位点，缩短扩散路径，并促进快速离子转移，组装的超级电容器能量密度高达67.3 Wh/kg，输出功率为765.9 W/kg，20000次循环后的容量保持率高达85.4%。二维纳米片的优点在于其高表面积和各向异性纳米结构，从而缩短离子/电子扩散路径。Deepalakshmi等<sup>[135]</sup>通过热液合成和后续硒化工艺，合成了一种生长在碳布上的新型互联的层级锡镍硒化物（Sn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>；0<x<1）纳米结构电极[图8(e)]，组装后的柔性固态超级电容器表现出超高比能密度（90.3 Wh/kg），功率密度（20.14 kW/kg）和循环稳定性（10000次循环后的容量保留率高达96.41%）。三维多孔材料能够增大活性材料的比表面积，增多活性位点，促进电解质与材料的有效接触。Sajjad等<sup>[138]</sup>通过简便的湿化学工艺合成了3D铜硒化物纳米花（CuSe-MF），用于超级电容器电极材料，CuSe-MF电极显示出高导电性和高达490 F/g的高电容。

迄今为止，多种合成和改性策略已被用于制造具有分层纳米结构、多孔网络或超薄层等结构的高性能的金属硒化物电极材料。通过采用合理的纳米结构设计，提高电极材料的电化学性能，极大促进了基于金属硒化物电极材料在储能系统中的广泛应用。

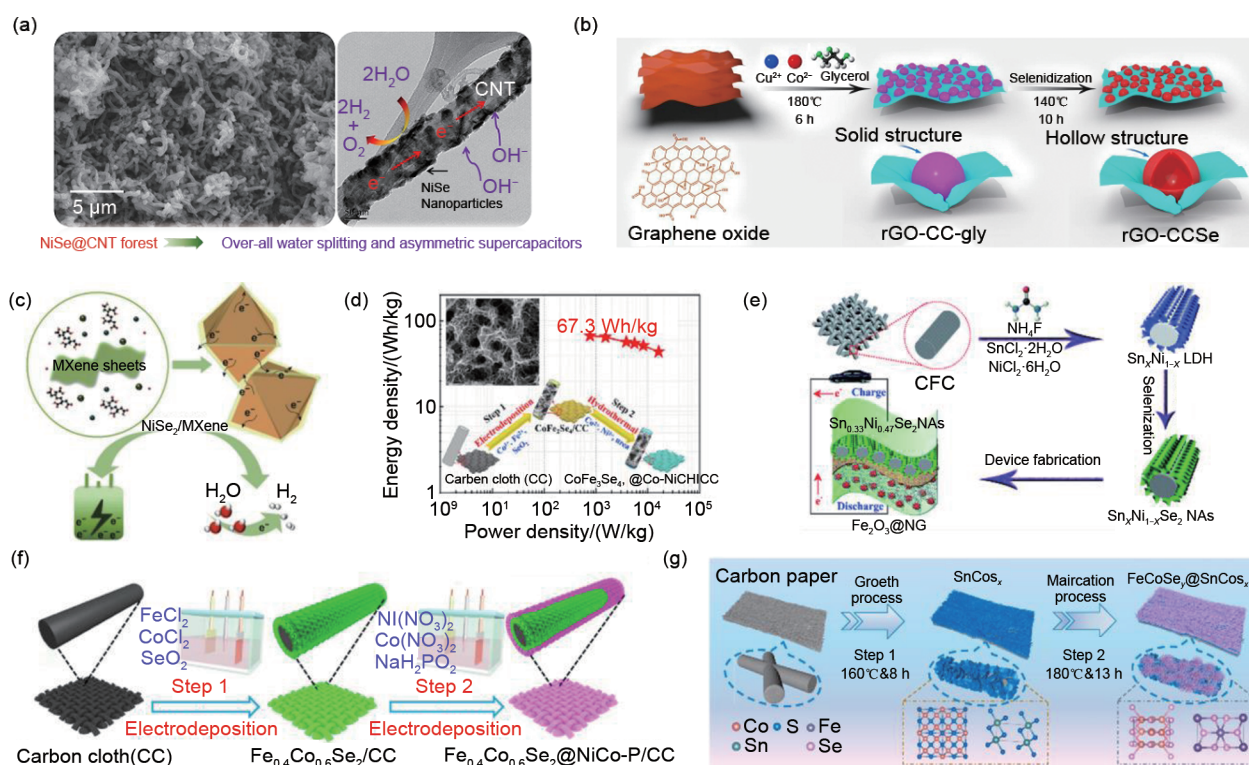


图8 (a) CNT@NiSe/SS的SEM和TEM图像<sup>[134]</sup>; (b) 石墨烯包裹的钴铜硒化物(rGO-CCSe)中空结构以及rGO-CCSe//AC非对称超级电容器超过10000次循环的循环稳定性<sup>[132]</sup>; (c) 通过单罐热液法合成八面体NiSe<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料<sup>[133]</sup>; (d) 碳布上的混合纳米线CoFe<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>@CoNi-CH的制备过程和混合超级电容器出色的储能性能<sup>[134]</sup>; (e) Sn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>纳米结构在柔性固态超级电容器中的应用<sup>[135]</sup>; (f) Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>Se<sub>2</sub>@NiCo-P/CC纳米阵列合成<sup>[136]</sup>; (g) FeCoSe<sub>y</sub>@SnCoS<sub>x</sub>异质结构合成<sup>[137]</sup>

Fig. 8 (a) SEM and TEM images of CNT@NiSe/SS<sup>[134]</sup>, (b) Schematic illustration of formation of graphene-wrapped cobalt copper selenide (rGO-CCSe) hollow structures and cycling stability over 10000 cycles of rGO-CCSe//AC asymmetric device<sup>[132]</sup>, (c) Schematic illustration of one-pot hydrothermal synthesis of NiSe<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> hybrid through one-pot hydrothermal method<sup>[133]</sup>, (d) Schematic illustration of fabrication process for CoFe<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>@CoNi-CH hybrid nanowires on carbon cloth and outstanding energy storage behavior in hybrid supercapacitors<sup>[134]</sup>, (e) Application of Sn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> nanostructures in flexible solid-state supercapacitor<sup>[135]</sup>, (f) Schematic illustration of synthesis process of Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>Se<sub>2</sub>@NiCo-P/CC nanoarrays<sup>[136]</sup>, (g) Schematic illustration of synthesis process of FeCoSe<sub>y</sub>@SnCoS<sub>x</sub> heterostructure<sup>[137]</sup>

### 5.3 界面工程

电极材料在循环过程中不可避免会发生体积变化和颗粒聚集现象,为应对这些挑战,异质结构的设计成为了一种有前景的解决方案。异质结构具有可接触的表面积和发达的离子/电子传输路径,不仅可以暴露大量电化学活性位点,还可以加速氧化还原反应动力学<sup>[139]</sup>。Jiang等<sup>[136]</sup>通过两步沉积法合成了结构良好的Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>Se<sub>2</sub>@NiCo-P纳米复合材料[图8(f)],得益于其独特的纳米架构和两组分的异质结构效应,该电极组装的超级电容器表现出高能量密度(64.4 Wh/kg)和超长循环稳定性(10000次循环后的容量保持率高达90.3%)。Li等<sup>[137]</sup>通过热液技术成功通过将生物分子L-天冬氨酸与钴锡金属阳离子螯合,控制生成花状钴锡硫化物(SnCoS<sub>x</sub>),

随后,将松针状钴铁硒(FeCoSe<sub>y</sub>)紧密沉积在SnCoS<sub>x</sub>表面,构建了包覆钴铁硒化物异质结构的钴锡硫化物(FeCoSe<sub>y</sub>@SnCoS<sub>x</sub>) [图8(g)],组装的超级电容器表现出高能量密度(59.44 Wh/kg)和超长循环稳定性(10000次循环后的容量保持率高达92.6%)。

双相或多相金属硒化物一直是被广泛研究的对象,然而各向异性生长和固有晶格不匹配对具有异构结构的复合材料构成了重大挑战。这些问题可能造成界面不稳定,导致材料脱落或能量储存过程中离子传输路径中断。今后需要进一步开展更深层次的研究,以解决这些挑战并开发具有良好晶格匹配的异质结构,推进电化学稳定电极材料的发展。

## 6 应用与集成

表2对比了传统电容器、超级电容器和锂离子电池的主要电化学性能指标，表格中的能量密度和功率密度数据基于完整器件的总质量所得，可予以大致比较。与已商业化的双电层超级电容器和锂离子电池相比，采用金属硒化物电极的混合超级电容器展现出独特的优势。①在能量密度方面，凭借其高理论比电容可将器件能量密度显著提升30~80 Wh/kg。②在功率与循环寿命方面，继承了超级电容器体系

功率密度较高、充放电快的特点，其功率密度远高于锂离子电池。③循环寿命方面，虽不及纯双电层机制的EDLC，但已远超传统电池。因此，金属硒化物基混合超级电容器的核心应用定位在对高功率输出、快速充放电和高能量密度有综合需求的场景，如特定领域的启停/制动能量回收系统，以及需要快速补能的特种电子设备。当前，该技术正处于从实验室向应用开发过渡的关键阶段，其未来的商业化潜力取决于材料成本控制、长期循环稳定性优化及大规模器件制造工艺的突破。

表2 不同类型储能器件的性能参数对比

Table 2 Comparison of performance parameters of different types of energy storage devices

产品类型	传统电容器	超级电容器		锂离子电池
		超级电容器	混合超级电容器(硒化物电极)	
电极材料	金属箔/金属化薄膜	碳材料(如活性炭、石墨烯等)	过渡金属VI族化合物	磷酸铁锂、三元材料
电极比电容	nF~ $\mu$ F级	约150 F/g	约2000 F/g	约200 mAh/g
能量密度/(Wh/kg)	<0.1	1~10	30~80	100~200
功率密度/(kW/kg)	约100	约50	约50	约1
充放电速率	$10^{-6}$ ~ $10^{-3}$ s	0.3~50 s	1~60 s	2~10 h
充放电效率	>0.95	0.85~0.98	0.80~0.95	0.75~0.85
循环寿命/次	约1000000	约500000	约50000	约5000

### 6.1 柔性可穿戴技术

柔性可穿戴电子设备的蓬勃发展，对其核心能源部件提出了轻薄、柔性、高能量/功率密度及高安全性的要求。传统刚性储能器件无法满足可弯曲、可拉伸的佩戴需求，因此开发高性能的柔性超级电容器成为关键<sup>[66]</sup>。

金属硒化物，尤其是其纳米结构（如纳米片、纳米线），本身具备一定的机械柔韧性。还可以通过将其与柔性导电基底（如碳布、石墨烯薄膜、金属箔、聚合物）结合。Jiang等<sup>[140]</sup>通过热液法和后退火在碳布基体上制备了NiCoZn-Se纳米阵列，多孔且互相折叠的独特结构提供了大量活性位点，缩短离子扩散路径，从而促进电化学反应过程，此外这样的褶皱结构还具有优异的机械性能，所制备的非对称超级电容器经过8000个周期循环后的容量保留了高达82%，并展现出良好的机械柔韧性[图9(a)]。若将硒化物作为活性材料嵌入到三维多孔导电网络（如碳纳米管/石墨烯气凝胶、导电聚合物）中，可以构建出兼具优异电化学性能和力学性能的复合电极。Gu等<sup>[141]</sup>通过低温热液合成和缺陷控制退火在碳纳米管上生长CoSe<sub>2</sub>晶体，所装配的可穿戴纤维超级电容器展现出良好的长循环性能（5000个循

环后的容量保持率高达87.6%）[图9(b)]。

然而在实际应用中，金属硒化物基柔性超级电容器目前还面临长期机械稳定性不足、难以实现大规模可控生产以及在追求机械柔韧性的同时能量密度和功率密度的衰减等问题。总之，金属硒化物为开发下一代高性能、柔性化的能源存储设备提供了富有前景的材料平台，有望推动其在智能服装、电子皮肤、可植入医疗设备等柔性可穿戴领域实现突破性应用。

### 6.2 系统应用

在材料与器件研究的基础上，金属硒化物基超级电容器正从实验室走向系统应用示范<sup>[144]</sup>。关于硒化物超级电容器高功率密度、快速充放电的特征性能应用展示，主要包括驱动发光二极管(LED)、驱动微型传感器与电子设备、驱动微型电机等[图9(c)、(d)]<sup>[123, 127]</sup>。

超级电容器作为一种新兴的储能技术，目前主要用于满足现代微型电子产品的需求。近年来大量的研究和广泛的材料供应使得超级电容器可以进行器件集成设计，从而实现性能的灵活定制。其中，利用环境能源产生电信号的能量收集器受到广泛关注。能量收集器的优势在于它们在不同环境中使

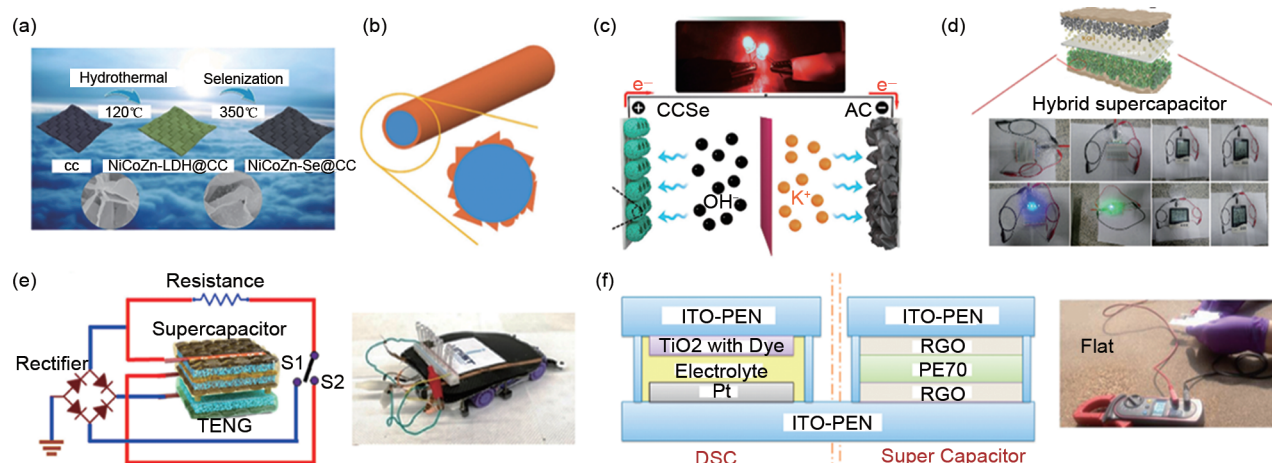


图9 (a) NiCoZn-Se@CC制备流程<sup>[140]</sup>; (b) CoSe<sub>x</sub>/CNT杂化纤维结构<sup>[141]</sup>; (c) CCSe电极中的离子传输过程和由CCSe//AC HSC设备供电的两个红色LED<sup>[127]</sup>; (d) FAHSC的结构和FAHSC为蓝绿色LED和多功能电子显示器供电的数字图像<sup>[123]</sup>; (e) 用于能量收集和存储应用的摩擦电纳米发电机集成结构超级电容器<sup>[142]</sup>; (f) 便携式柔性DSC-SC太阳能电池/超级电容器装置原理及其在阳光下的室外性能<sup>[143]</sup>

Fig. 9 (a) Schematic illustration of fabrication process for NiCoZn-Se@CC<sup>[140]</sup>, (b) Schematic diagram of CoSe<sub>x</sub>/CNT hybrid fibers<sup>[141]</sup>, (c) Schematic illustration of ionic transport process in CCSe electrode and photograph of two red LEDs powered by CCSe//AC HSC device<sup>[127]</sup>, (d) Schematic construction of FAHSC and digital photographs of device powering blue/green LEDs and a multifunctional electronic display<sup>[123]</sup>, (e) Schematic illustration of a triboelectric nanogenerator-integrated structural supercapacitor for energy harvesting and storage applications<sup>[142]</sup>, (f) Schematic of portable flexible DSC-SC solar cell/supercapacitor device and its outdoor performance under sunshine<sup>[143]</sup>

用不同的能源来源。通过利用多种换能机制，包括摩擦电、压电、光伏、热电、火电等，这些能量收集器产生环保能源并将其转化为电力，提供可持续的电力解决方案，尽量减少对不可再生能源的依赖<sup>[144]</sup>。金属硒化物超级电容器较高的能量密度和良好的循环稳定性使其在能源存储系统展示出巨大的应用潜力，有望应用于未来的太阳能电池、无人机以及航空航天、传感器和电子领域[图9(e) (f)]<sup>[142-143]</sup>。

从能量收集器转换的电能为电子设备的直接电源的这类能量收集与存储一体的集成技术研究仍处于起步阶段，因为环境热能、机械和太阳能的特性本质上不可预测且不稳定。大部分工作集中在概念验证且整体的能量转换效率仍然较低。能量收集与储存对于下一代电力系统的发展至关重要，因此除了研究提升效率的新材料外，结构设计、电解质以及器件设计和集成优化也起着关键作用。此外，还必须建立标准化的性能矩阵，以便不同研究之间的性能比较<sup>[144]</sup>。

## 7 结语

金属硒化物作为各种储能应用的电极材料展现出显著潜力。通过采用优化设计和改装策略，可以

开发出高性能硒化物材料以提升储能器件的性能。本综述简要但全面地概述了金属硒化物电极材料、超级电容器及基于金属硒化物的超级电容器的相关进展。概述了金属硒化物的基本物理化学性质、常用合成方法及其在储能领域的相关应用，展示了金属硒化物在不同储能设备上的多功能性和应用潜力。重点详细概述了其在超级电容器领域的能量储存机制、常用电极材料与电极性能提升改性策略。

基于金属硒化物电极材料的开发与应用需要进一步的研究和技术突破，如深入理解与优化材料合成、结构设计和电化学性能，以及器件设计和集成优化，以实现硒化物材料的实际应用和商业化发展。本综述有望对推动金属硒化物用于各种储能器件，尤其是超级电容器领域的发展有所帮助。

## 参考文献

- [1] OLABI A G, ABBAS Q, AL MAKKY A, et al. Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications[J]. Energy, 2022, 248: 123617. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123617.
- [2] TANG H C, XIA K Q, LU J G, et al. NiTe<sub>2</sub>-based electrochemical capacitors with high-capacitance AC line filtering for regulating TENGs to steadily drive LEDs[J]. Nano Energy, 2021, 84:

105931. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.105931.
- [3] TANG H C, TIAN Y, WU Z S, et al. AC line filter electrochemical capacitors: Materials, morphology, and configuration[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, 5(4): 1060-1083. DOI: 10.1002/eem2.12285.
- [4] 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.
- [5] XU H T, YANG W Y, LI M, et al. Advances in aqueous zinc ion batteries based on conversion mechanism: Challenges, strategies, and prospects[J]. *Small*, 2024, 20(27): 2310972. DOI: 10.1002/sml.202310972.
- [6] ZHAO Y, WANG S C, YE F, et al. Hierarchical mesoporous selenium@bimetallic selenide quadrilateral nanosheet arrays for advanced flexible asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(30): 16212-16223.
- [7] GU X Y, MAO X Y, SHI X Y, et al. Failure mechanism of metallized polypropylene film capacitors under impulse voltage: Al aggregation on metallization layer surface[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142(35): e57390. DOI: 10.1002/app.57390.
- [8] CAROLINE S C, DAS B, PRAMANA S S, et al. Nickel sulfide-nickel sulfoselenide nanosheets as a potential electrode material for high performance supercapacitor with extended shelf life[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 68: 107812. DOI: 10.1016/j.est.2023.107812.
- [9] XIA K Q, TANG H C, FU J M, et al. A high strength triboelectric nanogenerator based on rigid-flexible coupling design for energy storage system[J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104259. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.104259.
- [10] XIA K Q, TIAN Y, FU J M, et al. Transparent and stretchable high-output triboelectric nanogenerator for high-efficiency self-charging energy storage systems[J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106210. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106210.
- [11] YAN M Y, PAN X L, WANG P Y, et al. Field-effect tuned adsorption dynamics of  $VSe_2$  nanosheets for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(7): 4109-4115. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00855.
- [12] ZHANG J J, WU M H, LIU T, et al. Hierarchical nanotubes constructed from interlayer-expanded  $MoSe_2$  nanosheets as a highly durable electrode for sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(47): 24859-24866.
- [13] EFTEKHARI A. Molybdenum diselenide ( $MoSe_2$ ) for energy storage, catalysis, and optoelectronics[J]. *Applied Materials Today*, 2017, 8: 1-17. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.01.006.
- [14] LUO M H, YU H X, HU F Y, et al. Metal selenides for high performance sodium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122557. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122557.
- [15] ZHU C R, GAO D Q, DING J, et al. TMD-based highly efficient electrocatalysts developed by combined computational and experimental approaches[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(12): 4332-4356.
- [16] GU Y P, KATSURA Y, YOSHINO T, et al. Rechargeable magnesium-ion battery based on a  $TiSe_2$ -cathode with d-p orbital hybridized electronic structure[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12486. DOI: 10.1038/srep12486.
- [17] XUE Y H, ZHANG Q, WANG W J, et al. Opening two-dimensional materials for energy conversion and storage: A concept[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(19): 1602684. DOI: 10.1002/aenm.201602684.
- [18] SHUAI J, YOO H D, LIANG Y L, et al. Density functional theory study of Li, Na, and Mg intercalation and diffusion in  $MoS_2$  with controlled interlayer spacing[J]. *Materials Research Express*, 2016, 3(6): 064001. DOI: 10.1088/2053-1591/3/6/064001.
- [19] WAN L, ZHANG Y, DU C, et al. Nickel aluminum selenide wrapped by NiCoAl-layered double hydroxide enables a robust structure for supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 679: 161253. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.161253.
- [20] MOLAEI M, ABDOLLAHI M, ZARDKHOSHOU A M, et al. Advancements in energy storage: Combining hollow iron cobalt selenide spheres with nickel cobalt layered double hydroxide nanosheets[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 85: 111079. DOI: 10.1016/j.est.2024.111079.
- [21] LIANG Y L, YOO H D, LI Y F, et al. Interlayer-expanded molybdenum disulfide nanocomposites for electrochemical magnesium storage[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(3): 2194-2202.
- [22] RASAMANI K D, ALIMOHAMMADI F, SUN Y G. Interlayer-expanded  $MoS_2$ [J]. *Materials Today*, 2017, 20(2): 83-91. DOI: 10.1016/j.mattod.2016.10.004.
- [23] SUN H H, LIU H Y, HOU Z D, et al. Edge-terminated  $MoS_2$  nanosheets with an expanded interlayer spacing on graphene to boost supercapacitive performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124204. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124204.
- [24] XU J, ZHANG J J, ZHANG W J, et al. Interlayer nanoarchitectonics of two-dimensional transition-metal dichalcogenides nanosheets for energy storage and conversion applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700571. DOI: 10.1002/aenm.201700571.
- [25] ZHONG W W, XIAO B B, LIN Z P, et al.  $RhSe_2$ : A superior 3D electrocatalyst with multiple active facets for hydrogen evolution reaction in both acid and alkaline solutions[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(9): 2007894. DOI: 10.1002/adma.202007894.
- [26] DENG X H, KUSADA K, KITAGAWA H. Selenide-based catalysts containing platinum-group metals for electrochemical applications [J]. *Chem Catalysis*, 2025, 5(12): 101545. DOI: 10.1016/j.checcat.2025.101545.
- [27] ZHANG K L, LI Y H, DENG S J, et al. Molybdenum selenide electrocatalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction [J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(14): 3530-3548. DOI: 10.1002/celc.201900448.
- [28] XIANG H Y, DONG Q Z, YANG M Q, et al. Rational design and application of electrocatalysts based on transition metal selenides for water splitting[J]. *Materials Chemistry Frontiers*,

- 2024, 8(8): 1888-1926.
- [29] SOBHANI A, SALAVATI-NIASARI M. Transition metal selenides and diselenides: Hydrothermal fabrication, investigation of morphology, particle size and their applications in photocatalyst [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 287: 102321. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102321.
- [30] NGUYEN C T, DUONG T M, NGUYEN M, et al. Structure and electrochemical property of amorphous molybdenum selenide  $H_2$ -evolving catalysts prepared by a solvothermal synthesis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(26): 13273-13283. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.186.
- [31] LI S S, LIN Y C, HONG J H, et al. Mixed-salt enhanced chemical vapor deposition of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(18): 7301-7308. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c01652.
- [32] TAN L C, GUO D X, CHU D W, et al. Metal organic frameworks template-directed fabrication of hollow nickel cobalt selenides with pentagonal structure for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 851: 113469. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113469.
- [33] DARR J A, ZHANG J Y, MAKWANA N M, et al. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: Applications and future directions[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(17): 11125-11238. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00417.
- [34] WU H, LU X, ZHENG G F, et al. Topotactic engineering of ultrathin 2D nonlayered nickel selenides for full water electrolysis [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14): 1702704. DOI: 10.1002/aenm.201702704.
- [35] PUROHIT A, CHANDER S, NEHRA S P, et al. Effect of air annealing on structural, optical, morphological and electrical properties of thermally evaporated CdSe thin films[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2015, 69: 342-348. DOI: 10.1016/j.physe.2015.01.028.
- [36] WANG L, YANG R, LI J J, et al. High-sensitive electrochemical sensor of Sudan I based on template-directed self-assembly of graphene-ZnSe quantum dots hybrid structure[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 215: 181-187. DOI: 10.1016/j.snb.2015.03.034.
- [37] LU T, DONG S M, ZHANG C J, et al. Fabrication of transition metal selenides and their applications in energy storage[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 332: 75-99. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.11.005.
- [38] KHAN S, ULLAH N, MAHMOOD A, et al. Recent advancements in the synthetic mechanism and surface engineering of transition metal selenides for energy storage and conversion applications [J]. *Energy Technology*, 2023, 11(4): 2201416. DOI: 10.1002/ente.202201416.
- [39] GADORE V, MISHRA S R, AHMARUZZAMAN M. Recent developments in transition metal selenide-based materials for energy storage, conversion, generation, environmental remediation, and sensing[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2024, 34(11): 5066-5101. DOI: 10.1007/s10904-024-03199-w.
- [40] YANG Z X, LU Y D, WANG Z Y, et al. Recent progress and prospect of Li-Se batteries: A comprehensive review[J]. *Energy Materials*. 2023, 3: 300027. DOI: 10.20517/energymater.2022.91
- [41] NEWMAN G H, KLEMMANN L P. Ambient temperature cycling of an Na-TiS<sub>2</sub> cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, 127(10): 2097-2099. DOI: 10.1149/1.2129353.
- [42] LI Z P, XUE H T, WANG J Q, et al. Reduced graphene oxide/marcasite-type cobalt selenide nanocrystals as an anode for lithium-ion batteries with excellent cyclic performance[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(11): 1682-1686. DOI: 10.1002/celec.201500179.
- [43] LU Y D, GUO Y C, TIAN Y, et al. Porous carbon derived from corncob as cathode host for Li-Se battery[J]. *Ionics*, 2022, 28(6): 2593-2601. DOI: 10.1007/s11581-022-04521-7.
- [44] MA Y, WEI L, GU Y T, et al. Insulative ion-conducting lithium selenide as the artificial solid-electrolyte interface enabling heavy-duty lithium metal operations[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(17): 7354-7362.
- [45] RODRIGUEZ J R, QI Z M, WANG H Y, et al. Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> glass as high-capacity promising lithium-ion battery anode[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104326. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.104326.
- [46] CHEN H W, LIU R M, WU Y, et al. Interface coupling 2D/2D SnSe<sub>2</sub>/graphene heterostructure as long-cycle anode for all-temperature lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126973. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126973.
- [47] TIAN Y, LU J G, TANG H C, et al. An ultra-stable anode material for high/low-temperature workable super-fast charging sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130054. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130054.
- [48] LU S Y, WU H, HOU J W, et al. Phase boundary engineering of metal-organic-framework-derived carbonaceous nickel selenides for sodium-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2020, 13(8): 2289-2298. DOI: 10.1007/s12274-020-2848-z.
- [49] LI P, ZHENG X B, YU H X, et al. Electrochemical potassium/lithium-ion intercalation into TiSe<sub>2</sub>: Kinetics and mechanism[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 512-518. DOI: 10.1016/j.ensm.2018.09.014.
- [50] ZHANG X, ZHOU J, ZHENG Y Y, et al. Co<sub>0.85</sub>Se nanoparticles encapsulated by nitrogen-enriched hierarchically porous carbon for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(8): 9236-9247.
- [51] PARK J S, YUN C K. Multicomponent (Mo, Ni) metal sulfide and selenide microspheres with empty nanovoids as anode materials for Na-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8616-8623.
- [52] KONG H B, CUI W, YAN C S, et al. Interface engineering on cobalt selenide composites enables superior alkali-ion storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129490. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129490.
- [53] DING W, WU X Z, LI Y Y, et al. Three-dimensional graphene-wrapped Co<sub>0.85</sub>Se@C as high volumetric capacity anode material

- for lithium-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2021, 536: 147746. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147746.
- [54] JING P, WANG Q, XIAN C X, et al. Ultrafast and durable Li/Na storage by an iron selenide anode using an elastic hierarchical structure[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(15): 3686-3696.
- [55] WANG H P, ZHU C L, LIU J D, et al. Formation of NaF-rich solid electrolyte interphase on Na anode through additive-induced anion-enriched structure of Na<sup>+</sup> solvation[J]. Angewandte Chemie, 2022, 134(38): e202208506. DOI: 10.1002/ange.202208506.
- [56] CHEN D L, YE Z R, JIA P, et al. Design of ion channel confined binary metal Cu-Fe selenides for all-climate, high-capacity sodium ion batteries[J]. Small Methods, 2024, 8(9): 2301423. DOI: 10.1002/smt.202301423.
- [57] ZHANG K, PARK M, ZHOU L M, et al. Urchin-like CoSe<sub>2</sub> as a high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(37): 6728-6735. DOI: 10.1002/adfm.201602608.
- [58] LONG Y Q, YANG J, GAO X, et al. Solid-solution anion-enhanced electrochemical performances of metal sulfides/selenides for sodium-ion capacitors: The case of FeS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(13): 10945-10954.
- [59] CHOI J H, PARK S K, KANG Y C. A salt-templated strategy toward hollow iron selenides-graphitic carbon composite microspheres with interconnected multicavities as high-performance anode materials for sodium-ion batteries[J]. Small, 2019, 15(2): 1803043. DOI: 10.1002/sml.201803043.
- [60] LU S Y, ZHU T X, WU H, et al. Construction of ultrafine ZnSe nanoparticles on/in amorphous carbon hollow nanospheres with high-power-density sodium storage[J]. Nano Energy, 2019, 59: 762-772. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.03.008.
- [61] XU X J, LIU J, LIU J W, et al. A general metal-organic framework (MOF) -derived selenidation strategy for *in situ* carbon-encapsulated metal selenides as high-rate anodes for Na-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(16): 1707573. DOI: 10.1002/adfm.201707573.
- [62] LI X Q, WANG C W, LIU Y Z, et al. Energetic molecule specific polarizable force field[J]. FirePhysChem, 2021, 1(3): 179-184. DOI: 10.1016/j.fpc.2021.07.002.
- [63] SHENG J Z, WANG T S, TAN J Y, et al. Intercalation-induced conversion reactions give high-capacity potassium storage[J]. ACS Nano, 2020, 14(10): 14026-14035.
- [64] LI Z Y, LÜ W R, WU G H, et al. Multi-type cubic Co<sub>n</sub>X<sub>n</sub> (X = O, S, Se) induced by zeolitic imidazolate framework (ZIF) as cathode materials for aluminum battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133135. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133135.
- [65] WU Q H, HE T Q, ZHANG Y K, et al. Cyclic stability of supercapacitors: Materials, energy storage mechanism, test methods, and device[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(43): 24094-24147.
- [66] ZHAO Z Y, XIA K Q, HOU Y, et al. Designing flexible, smart and self-sustainable supercapacitors for portable/wearable electronics: From conductive polymers[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(22): 12702-12743.
- [67] LOW W H, KHIEW P S, LIM S S, et al. Recent development of mixed transition metal oxide and graphene/mixed transition metal oxide based hybrid nanostructures for advanced supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 775: 1324-1356. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.102.
- [68] LIU X D, CHEN S F, XIONG Z W, et al. Tungsten oxide-based nanomaterials for supercapacitors: Mechanism, fabrication, characterization, multifunctionality, and electrochemical performance[J]. Progress in Materials Science, 2022, 130: 100978. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2022.100978.
- [69] ZHU Q C, ZHAO D Y, CHENG M Y, et al. A new view of supercapacitors: Integrated supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(36): 1901081. DOI: 10.1002/aenm.201901081.
- [70] ZHAO Z Y, GUO Y N, CHEN D L, et al. Facilitated self-adjusting mechanism with Mn<sup>2+</sup> additive in electrolyte for ammonium-ion hybrid supercapacitors[J]. Small, 2025, 21(6): 2410005. DOI: 10.1002/sml.202410005.
- [71] YUAN Y L, LU Y D, JIA B E, et al. Integrated system of solar cells with hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> battery-supercapacitor hybrid devices for self-driving light-emitting diodes[J]. Nano-Micro Letters, 2019, 11(1): 42. DOI: 10.1007/s40820-019-0274-0.
- [72] ZHAO Z Y, CHEN D L, LU M, et al. Single-piece membrane supercapacitor with exceptional areal/volumetric capacitance via double-face print of electrode/electrolyte active ink[J]. Small Methods, 2023, 7(7): 2300178. DOI: 10.1002/smt.202300178.
- [73] ZHAO Z Y, XIA K Q, SHAO W Y, et al. Ultrathin tape-supercapacitor with high capacitance and durable flexibility via repeated *in-situ* polymerizations of polyaniline[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144721. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144721.
- [74] AHMED S, GONDAL M A, ALZAHIRANI A S, et al. Critical review on transition metal selenides/graphene composite as futuristic electrode material for high performance supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 74: 109214. DOI: 10.1016/j.est.2023.109214.
- [75] VANGARI M, PRYOR T, JIANG L. Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods[J]. Journal of Energy Engineering, 2013, 139(2): 72-79. DOI: 10.1061/(asce)jey.1943-7897.0000102.
- [76] LOKHANDE P E, CHAVAN U S, PANDEY A. Materials and fabrication methods for electrochemical supercapacitors: Overview[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2020, 3(1): 155-186. DOI: 10.1007/s41918-019-00057-z.
- [77] TANG H C, YUAN Y L, MENG L, et al. Low-resistance porous nanocellular MnSe electrodes for high-performance all-solid-state battery-supercapacitor hybrid devices[J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 3(7): 1800074. DOI: 10.1002/admt.201800074.
- [78] MURALEE GOPI C V V, ALZAHMI S, NARAYANASWAMY V, et

- al. Supercapacitors: A promising solution for sustainable energy storage and diverse applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 114: 115729. DOI: 10.1016/j.est.2025.115729.
- [79] SRINIVASAN V, WEIDNER J W. An electrochemical route for making porous nickel oxide electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(8): L210-L213. DOI: 10.1149/1.1837859.
- [80] ZHI M J, XIANG C C, LI J T, et al. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 72-88.
- [81] NAJIB S, ERDEM E. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: Mini review[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(8): 2817-2827. DOI: 10.1039/c9na00345b.
- [82] SPYKER R L, NELMS R M. Classical equivalent circuit parameters for a double-layer capacitor[J]. *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems*, 2000, 36(3): 829-836. DOI: 10.1109/7.869502.
- [83] GRECO A, IMOTO S, BACKUS E H G, et al. Ultrafast aqueous electric double layer dynamics[J]. *Science*, 2025, 388(6745): 405-410. DOI: 10.1126/science.adu5781.
- [84] YANG J, YUAN Y L, WANG W C, et al. Interconnected  $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$  nanosheets as cathode materials for asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 340: 6-13. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.061.
- [85] CHOI H, YOON H. Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications[J]. *Nanomaterials*, 2015, 5(2): 906-936. DOI: 10.3390/nano5020906.
- [86] AZIZ S B, HAMA P O, AZIZ D M, et al. EDLC supercapacitor with enhanced charge-discharge cycles designed from plasticized biopolymer blend electrolytes: Biomaterials will be the future of energy storage devices[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 114: 115841. DOI: 10.1016/j.est.2025.115841.
- [87] BAKER S, BAKER G. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(38): 6726-6744. DOI: 10.1002/anie.200906623.
- [88] ZHANG P, WEI J S, CHEN X B, et al. Heteroatom-doped carbon dots based catalysts for oxygen reduction reactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 537: 716-724. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.11.024.
- [89] GIRIRAJAN M, BOJARAJAN A K, PULIDINDI I N, et al. An insight into the nanoarchitecture of electrode materials on the performance of supercapacitors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 518: 216080. DOI: 10.1016/j.ccr.2024.216080.
- [90] BI Z H, KONG Q Q, CAO Y F, et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: A review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(27): 16028-16045.
- [91] MA Y P, XIE X B, YANG W Y, et al. Recent advances in transition metal oxides with different dimensions as electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(4): 906-924. DOI: 10.1007/s42114-021-00358-2.
- [92] JAVED M S, MATEEN A, HUSSAIN I, et al. The quest for negative electrode materials for supercapacitors: 2D materials as a promising family[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139455. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139455.
- [93] JIANG Y Q, LIU J P. Definitions of pseudocapacitive materials: A brief review[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2019, 2(1): 30-37. DOI: 10.1002/eem2.12028.
- [94] SALANNE M, ROTENBERG B, NAOI K, et al. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16070. DOI: 10.1038/nenergy.2016.70.
- [95] GONZÁLEZ A, GOIKOLEA E, BARRENA J A, et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1189-1206. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.249.
- [96] OBODO R M, SHINDE N M, CHIME U K, et al. Recent advances in metal oxide/hydroxide on three-dimensional nickel foam substrate for high performance pseudocapacitive electrodes[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 21: 242-249. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.02.022.
- [97] MENG Q F, CAI K F, CHEN Y X, et al. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 268-285. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.04.040.
- [98] IRO Z S, SUBRAMANI C, DASH S S. A brief review on electrode materials for supercapacitor[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11(12): 10628-10643. DOI: 10.20964/2016.12.50.
- [99] YUAN Y L, WU Y H, ZHANG T, et al. Integration of solar cells with hierarchical  $\text{CoS}_x$  nanonets hybrid supercapacitors for self-powered photodetection systems[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 404: 118-125. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.101.
- [100] 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.
- [101] LI J, LIU K, DING T P, et al. Surface functional modification boosts the output of an evaporation-driven water flow nanogenerator[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 797-802. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.02.011.
- [102] TANG G L, LIANG J, WU W. Transition metal selenides for supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(9): 2310399. DOI: 10.1002/adfm.202310399.
- [103] HOU L R, SHI Y Y, WU C, et al. Monodisperse metallic  $\text{NiCoSe}_2$  hollow sub-microspheres: Formation process, intrinsic charge-storage mechanism, and appealing pseudocapacitance as highly conductive electrode for electrochemical supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(13): 1705921. DOI: 10.1002/adfm.201705921.
- [104] ZHANG C L, YIN H H, HAN M, et al. Two-dimensional tin selenide nanostructures for flexible all-solid-state supercapacitors [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3761-3770.

- [105] WANG X F, LIU B, XIANG Q Y, et al. Spray-painted binder-free SnSe electrodes for high-performance energy-storage devices[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(1): 308-313. DOI: 10.1002/cssc.201300241.
- [106] PANDIT B, JADHAV C D, CHAVAN P G, et al. Two-dimensional hexagonal SnSe nanosheets as binder-free electrode material for high-performance supercapacitors[J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2020, 35(11): 11344-11351. DOI: 10.1109/TPEL.2020.2989097.
- [107] MENG L, WU Y H, ZHANG T, et al. Highly conductive NiSe<sub>2</sub> nanostructures for all-solid-state battery-supercapacitor hybrid devices[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(1): 571-581. DOI: 10.1007/s10853-018-2812-4.
- [108] ZHU Y R, HUANG Z D, HU Z L, et al. 3D interconnected ultrathin cobalt selenide nanosheets as cathode materials for hybrid supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 30-37. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.146.
- [109] ZHAO Z Y, YANG J, LIN J W, et al. Mesoporous Co<sub>0.85</sub>Se nanowire arrays for flexible asymmetric supercapacitors with high energy and power densities[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 65: 107360. DOI: 10.1016/j.est.2023.107360.
- [110] UPADHYAY S, PANDEY O P. Synthesis of layered 2H-MoSe<sub>2</sub> nanosheets for the high-performance supercapacitor electrode material[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 857: 157522. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157522.
- [111] LI L Z, GONG J F, LIU C Y, et al. Vertically oriented and interpenetrating CuSe nanosheet films with open channels for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(3): 1089-1096.
- [112] SHINDE S K, GHODAKE G S, DUBAL D P, et al. Electrochemical synthesis: Monoclinic Cu<sub>2</sub>Se nano-dendrites with high performance for supercapacitors[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 75: 271-279. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.01.028.
- [113] TANG C, PU Z H, LIU Q, et al. In Situ growth of NiSe nanowire film on nickel foam as an electrode for high-performance supercapacitors[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(12): 1903-1907. DOI: 10.1002/celec.201500285.
- [114] SIVANANTHAM A, SHANMUGAM S. Nickel selenide supported on nickel foam as an efficient and durable non-precious electrocatalyst for the alkaline water electrolysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 485-493. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.10.050.
- [115] XU L M, MA L, RUJIRALAI T, et al. Molybdenum selenide nanosheets with enriched active sites supported on titanium mesh as a superior binder-free electrode for electrocatalytic hydrogen evolution and supercapacitor[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 107: 35-43. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.10.019.
- [116] SHEN Q, JIANG P J, HE H C, et al. Encapsulation of MoSe<sub>2</sub> in carbon fibers as anodes for potassium ion batteries and nonaqueous battery-supercapacitor hybrid devices[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(28): 13511-13520.
- [117] LIU Y Q, WU H D, ZHAO Y, et al. Metal ions mediated morphology and phase transformation of chalcogenide semiconductor: From CuClSe<sub>2</sub> microribbon to CuSe nanosheet[J]. *Langmuir*, 2015, 31(17): 4958-4963.
- [118] PAZHAMALAI P, KRISHNAMOORTHY K, KIM S J. Hierarchical copper selenide nanoneedles grown on copper foil as a binder free electrode for supercapacitors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(33): 14830-14835. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.157.
- [119] HU Y Z, HUANG C H, JIANG S P, et al. Hierarchical nickel-cobalt selenide nanoparticles/nanosheets as advanced electroactive battery materials for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 558: 291-300. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.09.115.
- [120] LI S, RUAN Y J, XIE Q. Morphological modulation of NiCo<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> nanotubes through hydrothermal selenization for asymmetric supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 356: 136837. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136837.
- [121] MIAO C X, XIA G L, ZHU K, et al. Enhanced supercapacitor performance of bimetallic metal selenides via controllable synergistic engineering of composition[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 370: 137802. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137802.
- [122] CHENG L, CHEN S S, ZHANG Q S, et al. Hierarchical sea-urchin-like bimetallic zinc-cobalt selenide for enhanced battery-supercapacitor hybrid device[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 31: 101663. DOI: 10.1016/j.est.2020.101663.
- [123] CHEBROLU V T, BALAKRISHNAN B, CHINNADURAI D, et al. Selective growth of Zn-Co-Se nanostructures on various conductive substrates for asymmetric flexible hybrid supercapacitor with enhanced performance[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(2): 1900873. DOI: 10.1002/admt.201900873.
- [124] TAVAKOLI F, REZAEI B, TAGHIPOUR JAHROMI A R, et al. Facile synthesis of yolk-shelled CuCo<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> microspheres as a novel electrode material for supercapacitor application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(1): 418-427. DOI: 10.1021/acsami.9b12805.
- [125] MIAO C X, ZHOU C L, WANG H E, et al. Hollow Co-Mo-Se nanosheet arrays derived from metal-organic framework for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 490: 229532. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229532.
- [126] SAHU A, MOHANTY P, BEHERA J N. Bimetallic nickel-cobalt selenide (Ni-CoSe<sub>2</sub>) nanomaterials for asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2026, 9(2): 1029-1041. DOI: 10.1021/acsnm.5c04614.
- [127] MOOSAVIFARD S E, SALEKI F, MOHAMMADI A, et al. Construction of hierarchical nanoporous bimetallic copper-cobalt selenide hollow spheres for hybrid supercapacitor[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 871: 114295. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114295.
- [128] CAI Z X, WANG Z L, KIM J, et al. Hollow functional materials derived from metal-organic frameworks: Synthetic strategies,

- conversion mechanisms, and electrochemical applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(11): 1804903. DOI: 10.1002/adma.201804903.
- [129] MA F, LU J H, PU L Y, et al. Construction of hierarchical cobalt-molybdenum selenide hollow nanospheres architectures for high performance battery-supercapacitor hybrid devices[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 563: 435-446. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.12.101.
- [130] SHAO Q, LIU J Q, WU Q, et al. *In situ* coupling strategy for anchoring monodisperse  $\text{Co}_9\text{S}_8$  nanoparticles on S and N dual-doped graphene as a bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn-air battery[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 4. DOI: 10.1007/s40820-018-0231-3.
- [131] CHEN T Y, VEDHANARAYANAN B, LIN S Y, et al. Electrodeposited NiSe on a forest of carbon nanotubes as a free-standing electrode for hybrid supercapacitors and overall water splitting[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574: 300-311. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.04.034.
- [132] MOOSAVIFARD S E, MOHAMMADI A, EBRAHIMNEJAD DARZI M, et al. A facile strategy to synthesis graphene-wrapped nanoporous copper-cobalt-selenide hollow spheres as an efficient electrode for hybrid supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128662. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128662.
- [133] JIANG H M, WANG Z G, YANG Q, et al. Ultrathin  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (MXene) nanosheet-wrapped  $\text{NiSe}_2$  octahedral crystal for enhanced supercapacitor performance and synergetic electrocatalytic water splitting[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 31. DOI: 10.1007/s40820-019-0261-5.
- [134] WAN L, JIANG T, ZHANG Y, et al. 1D-on-1D core-shell cobalt iron selenide@cobalt nickel carbonate hydroxide hybrid nanowire arrays as advanced battery-type supercapacitor electrode[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 621: 149-159. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.04.072.
- [135] DEEPALAKSHMI T, NGUYEN T T, KIM N H, et al. Rational design of ultrathin 2D tin nickel selenide nanosheets for high-performance flexible supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(42): 24462-24476.
- [136] JIANG T, ZHANG Y, DU C, et al. Two-step electrodeposition synthesis of iron cobalt selenide and nickel cobalt phosphate heterostructure for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 1049-1060. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.09.094.
- [137] LI W Y, ZHOU W T, ZHOU J C, et al. Amino-acid surface modulation of cobalt-tin sulfide and band broadening in cobalt-iron selenide heterostructure for high-performing asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 682: 165-179. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.11.178.
- [138] SAJJAD M, IQBAL A, SHAH M Z U, et al. Low-temperature synthesis of 3D copper selenide micro-flowers for high-performance supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2022, 314: 131857. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.131857.
- [139] WAN L, YE G, ZHANG Y, et al. Synthesis of nickel selenide/manganese selenide@cobalt sulfide heterostructure with superior stability for supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 670: 160638. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160638.
- [140] JIANG Y, CAI B, GU H, et al. Hierarchical porous 3D NiCoZn-Se heterojunction nanosheets for high-performance flexible supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 97: 112849. DOI: 10.1016/j.est.2024.112849.
- [141] GU X Y, WANG W C, LI W L, et al. Cobalt selenide/carbon nanotube hybrid fibers for ultra-stable and high-capacitance supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2025, 400: 139113. DOI: 10.1016/j.matlet.2025.139113.
- [142] DEKA B K, HAZARIKA A, KWAK M J, et al. Triboelectric nanogenerator-integrated structural supercapacitor with *in situ* MXene-dispersed N-doped Zn-Cu selenide nanostructured woven carbon fiber for energy harvesting and storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 43: 402-410. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.09.027.
- [143] DONG P, RODRIGUES M F, ZHANG J, et al. A flexible solar cell/supercapacitor integrated energy device[J]. *Nano Energy*, 2017, 42: 181-186. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.10.035.
- [144] SINHA P, SHARMA A. The prospect of supercapacitors in integrated energy harvesting and storage systems[J]. *Nanotechnology*, 2024, 35(38): 382001. DOI: 10.1088/1361-6528/ad5a7b.