

# 纳米线材料及其在电化学储能方面的应用<sup>\*</sup>

任文皓,赵康宁,郑志平,麦立强

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室,武汉理工大学-哈佛大学纳米联合重点实验室,武汉 430070)

**摘要:** 从材料本征性能和结构的控制入手来提高其容量发挥、循环性能、倍率性能至今仍是亟待解决的一大难题,而纳米线材料因其具有独特的各向异性、大的比表面积、优异的张力适应性、快速的轴向电子传输和径向离子扩散等特性使其在锂离子电池、锂空气电池以及超级电容器储能器件的组装、原位表征等方面相较于其它简单结构纳米材料有着独特优势。结合当前纳米线材料的最新研究进展,主要讨论了单根纳米线电化学储能器件及纳米线材料的优化策略,包括新型纳米线材料的设计构筑、合成以及电化学性能表征。概括了纳米线材料的形貌控制、性能改善以及应用的前景,为其在电化学储能方面的应用奠定基础。

**关键词:** 电化学储能;纳米线;微纳器件;分级结构

**中图分类号:** TB332

**文献标识码:**A

**DOI:**10.3969/j.issn.1001-9731.2014.12.001

## 1 引言

随着石油等传统燃料日渐枯竭,发展清洁环保能源产业已经成为各国的优先选择。为了满足人们对于新型储能器件的高需求,探索低成本、高容量、环境友好型储能器件已迫在眉睫<sup>[1-5]</sup>。

近年来,锂离子电池、超级电容器、锂空气电池等因其具备各自的优势而被广泛研究,值得注意的是,研究方向都是朝着高能量密度、高功率密度发展。在这种大背景下,单一结构的纳米材料由于其结构的稳定性差以及高的表面能,容易导致粒子之间的自团聚以及与电解液的副反应<sup>[6-7]</sup>,纳米线材料因其本身的优势,使其在能源存储<sup>[8]</sup>、生物学<sup>[9]</sup>、纳电子<sup>[10]</sup>和能源转换<sup>[11-12]</sup>等领域有着广泛的应用。纳米线电化学储能材料是新一代移动设备、新能源汽车等领域的研究热点和研究前沿,开发高性能、复合化、低成本、绿色化的纳米线储能材料是新能源战略的关键环节,具有重要的科学意义和巨大应用价值。

随着纳米线材料的制备方式层出不穷,如水热法<sup>[13]</sup>、静电纺丝法<sup>[14]</sup>、模板法<sup>[15]</sup>等,纳米线材料也从最初的简单纳米线发展到超长纳米线、同轴纳米线、介孔纳米线、树枝结构纳米线等,随着结构的不断优化,

均一性及可控性的不断提升,材料的电化学性能也得到了大幅度的改善<sup>[16-21]</sup>。然而,有关纳米线材料及其在电化学储能方面应用的综述鲜有报道,本文结合当前纳米科技的尖端技术,介绍了单根纳米线锂离子电池组装与原位表征,揭示了电化学储能器件在充放电过程中纳米线容量衰减的规律。基于该规律,主要针对提高纳米线电极材料本征性能和抑制纳米线材料结构劣化等研究难题,结合其发展现状,阐述其合成制备、形貌控制、表征及应用研发的前景,为纳米线电化学储能器件的发展和应用奠定基础。

## 2 单根纳米线电化学储能器件

基于原位 X 射线衍射(XRD)、核磁共振(NMR)、透射电子显微镜(TEM)等的分析与表征,研究者发现纳米线材料除了具备上述提到的独特优势外,其本身的结构也有一定的局限性,如在充放电过程中锂离子嵌入/脱出造成的结构不可逆坍塌,随着循环次数的增加,结构变化越发明显而导致容量衰减率变高。为了进一步探索其容量衰减快的相关机理,Mai 等<sup>[22]</sup>利用纳米线各向异性的独特优势,设计并组装了可用于原位检测及微纳系统支撑电源的单根纳米线全固态电化学储能器件,通过组装单根纳米线器件(图 1(a)),在不引入导电添加剂和粘结剂的情况下,借助原位表征建立了纳米线的电输运、结构与电极充放电状态的直接联系。从结果上看,浅冲浅放电情况下纳米线电极的结构变化是可逆的,而以 100 PA 深放电 400 s 后,纳米线电导率不可逆地下降了 5 个数量级,说明其结构发生了永久性变化,这也从本征上揭示了纳米线储能器件容量衰减的科学规律:即纳米线电极材料容量衰减与电导率快速下降和结构劣化直接相关。Huang 等<sup>[23]</sup>设计构筑了以单晶 SnO<sub>2</sub> 纳米线为负极,另一端以钴酸锂为正极的一个电池系统(图 1(b))。利用 TEM 技术对该纳米线充放电过程的形貌变化进行观察,发现在锂离子嵌入纳米线时会导致其剧烈的体积膨胀、延展和卷曲变形。值得注意的是,不管变形如何剧烈,该纳米线在充放电过程中始终保持结构的完整性,这进一步验证了纳米材料作为电极的优越性能。

\* 基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2013CB934103,2012CB933003);国家国际合作专项资助项目(2013DFA50840);国家自然科学基金资助项目(51272197,51302203);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2014-YB-002,2014-ZY-016)

收到初稿日期:2014-04-06

收到修改稿日期:2014-05-12

通讯作者:麦立强,E-mail: mlq518@whut.edu.cn

作者简介:任文皓 (1990—),男,武汉人,在读硕士,师承麦立强教授,从事纳米电极材料及器件研究。

这些实时的观测结果揭示了由于锂离子嵌入/脱出导致的机械性能和结构变化的反应机制,对设计新型电池材料有开创性的指导意义。

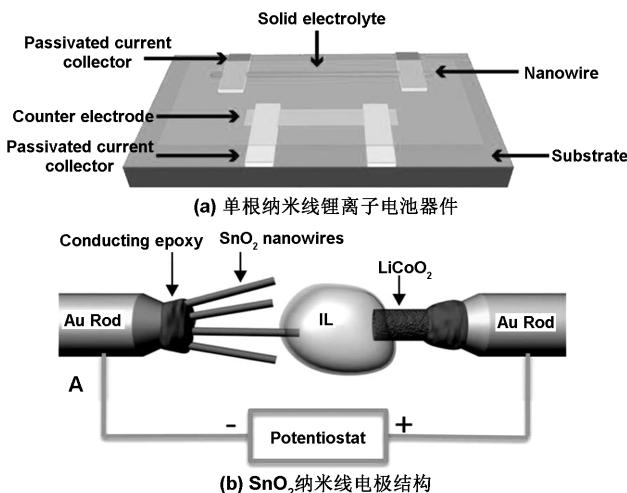


图 1 单根纳米线锂离子电池器件的设计图和  $\text{SnO}_2$  纳米线电极结构设计图<sup>[21-22]</sup>

Fig 1 Schematic illustration of single nanowire device and in-situ  $\text{SnO}_2$  nanowire device. Reprinted with permission from<sup>[21-22]</sup>

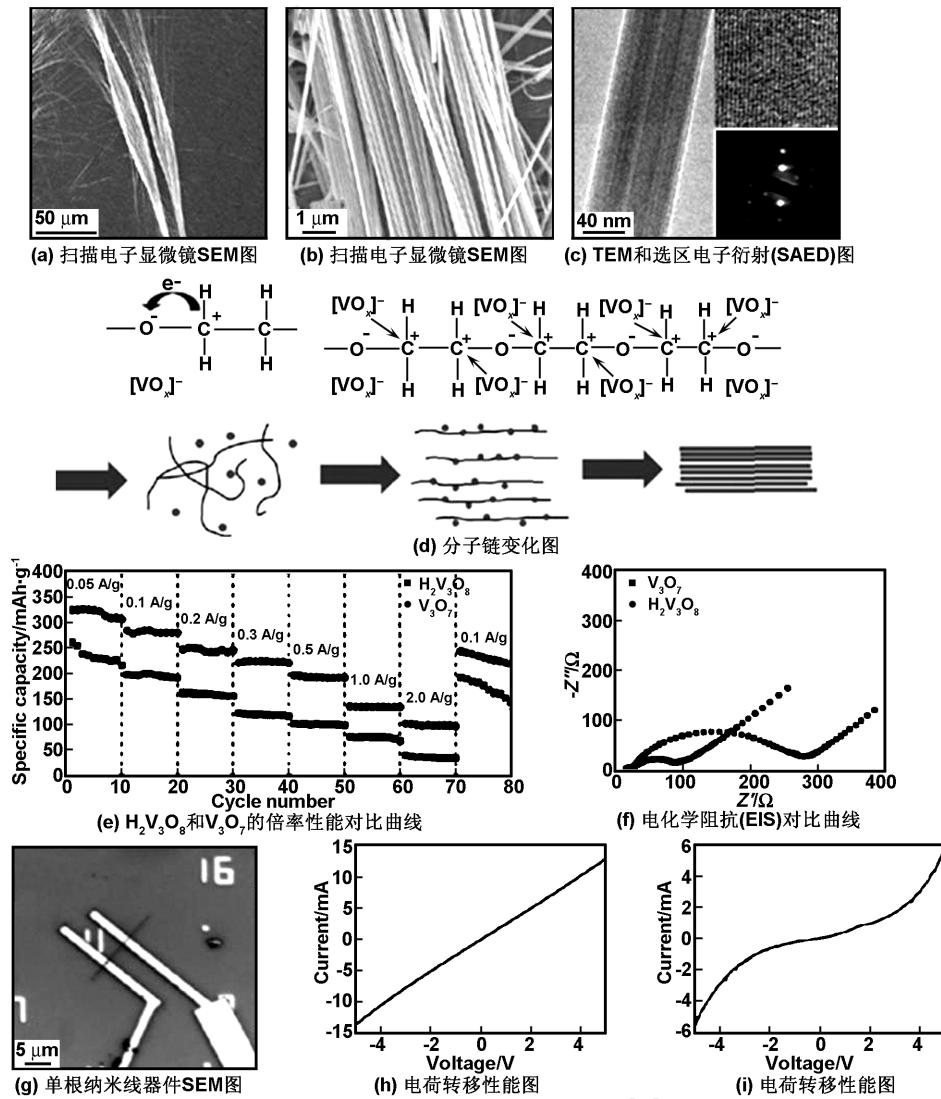


图 2 超长  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  纳米线<sup>[23]</sup>

Fig 2 Ultralong  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  nanowires<sup>[23]</sup>

### 3 预嵌入技术改性一维纳米电极材料

基于对单根纳米线材料的原位表征,其结构和形貌的局限性也越来越被人们所发现,为了进一步提高其电化学性能,预嵌入技术作为一种有效提高载流子浓度的方法,在不破坏材料形貌的基础上提高了纳米线电极的电导率,从而弥补了纳米线电极材料的不足。

An 等<sup>[24]</sup>以  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶胶为前驱体,PEG-4000 为造形剂,采用水热法制备了高性能超长  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  纳米簇(图 2),利用氢预嵌入链接  $\text{V}_3\text{O}_8$  层使得其在充放电过程中的膨胀收缩性更好,进而得到了高性能的  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  纳米线。在 2 000 mA/g 的电流密度下,循环 300 次后其容量保持率在 88%以上。通过组装单根纳米线器件来测量其烧结前后的电学性能变化,实验结果直接证明了  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  的电导率比单纯的  $\text{V}_3\text{O}_7$  纳米线提升了 3 倍。

另外,Xu 等<sup>[25]</sup>通过原位低温诱导拓扑取代预嵌入合成了  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  超长纳米线,其合成思路如下:首先水热制备了  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  超长簇状纳米线材料,然后以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为锂源、 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  为前驱体纳米线进行拓扑嵌入得到  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  纳米线。结果表明在 1 500 和 2 000 mA/g 的电流密度下,电池的初始放电容量分别为 176 和 137 mAh/g。其中 400 次循环后,1 500 mA/g 下的电池容量仍然为 159 mAh/g。说明锂离子的嵌入使钒氧化物层之间的连接更加紧密,有效地提高了其结构稳定性。Mai 等<sup>[26-27]</sup>采用二次水热得到了锂化的  $\text{MoO}_3$  纳米带,对单根纳米带进行了 I-V 特性测试,结果显示锂化后的纳米带导电率提高了 2 个数量级,容量从 60% 提高到了 92%,此外也有相关工作得到了类似的结果<sup>[28-30]</sup>。

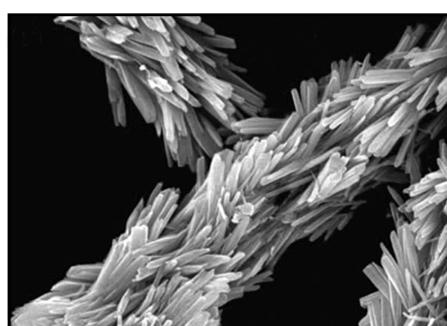
借助化学预嵌入技术,从纳米线电极材料本身结构入手,提高电导率和加快离子扩散,获得高容量、长寿命、高能量密度以及功率密度的电极材料,在能源存储领域有着广泛应用。

#### 4 表面修饰分级纳米线电极材料

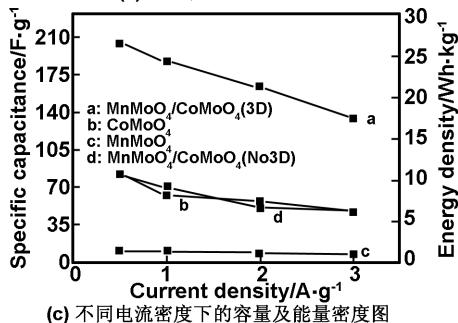
通过原位电化学分析,发现容量的衰减与充放电过程中结构的劣化直接相关,为了克服简单一维纳米材料的局限性,分级纳米材料由于其更多的电化学活性位点以及高的结构稳定性而被广泛关注。

##### 4.1 树枝状纳米线

树枝结构的纳米线材料不仅摆脱了简单结构纳米材料的局限性,而且其独特的三维构造为设计组装新型纳米器件提供了新颖的思路,以树枝结构纳米线材料作为电极时,由于骨架结构与树枝结构之间的协同



(a) SEM 图



(c) 不同电流密度下的容量及能量密度图

图 3 铜酸锰/钼酸钴分级异质结构纳米线

Fig 3 Hierarchical  $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$  nanowires

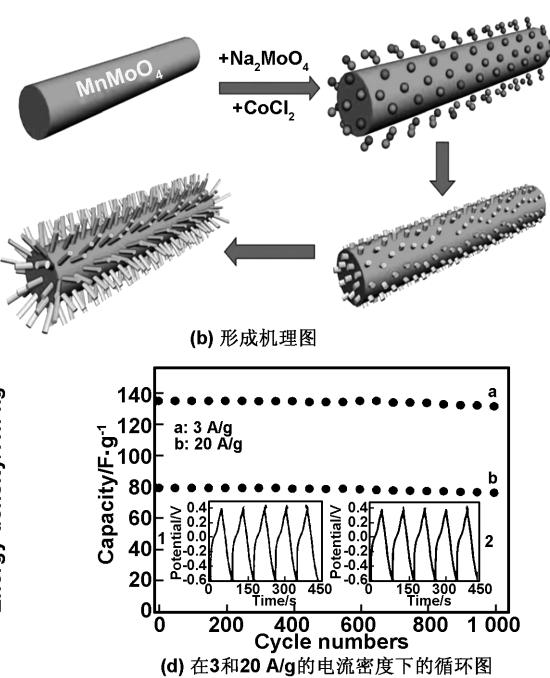
聚合物或者碳包覆是制备同轴纳米线最常用的方法,Tae Hoon Hwang 等<sup>[33]</sup>采用双喷头静电纺丝法制

效应,可以提供更多的锂离子传输路径、更高的电子电导率、更多的活性位点以及有效抑制纳米材料的自团聚等。

Mai 等<sup>[31]</sup>设计构筑了分级结构  $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$  纳米线材料,首先通过微乳液法合成了  $\text{MnMoO}_4$  纳米线骨架,然后利用冷冻回流法使异质结构以“自组装”及“择优取向”的方式生长在纳米线骨架上(图 3)。实验结果表明, $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$  电极在电流密度为 0.5, 1, 2, 3 A/g 的情况下,其容量达到 204.1, 187.1, 163.4 和 134.7 F/g, 1 000 次循环后其容量保持率有 98%。其容量及能量密度比纯的一维纳米棒  $\text{MnMoO}_4$  和  $\text{CoMoO}_4$  材料提高了一个数量级。Wu 等<sup>[32]</sup>亦报道了一种新颖的树枝状结构的分级异质纳米材料,以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线为主干,提供高的电子及离子导电性能,以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为分枝,增大电极材料的比表面积和电化学活性位点。这种高性能的分级材料在 100 mA/g 电流密度下循环 60 圈后容量保持在 980 mAh/g 以上,比单一  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (311 mAh/g) 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线(75 mAh/g)性能有显著优势,同样证明了树枝结构的纳米线材料由于其高的电化学活性使其成为一种有潜力的纳米结构电极材料。

##### 4.2 同轴纳米线

尽管树枝结构纳米线在电化学性能方面有着许多优势,但由于其对材料的匹配性要求较高所以合成过程一般比较复杂,而同轴纳米线材料在制备上相对容易实现,能更好地发挥两种材料各自的优势,这种结构形式通常被用来改善材料的结构稳定性,增强电导性以及缓冲内部材料的应力、应变等。



备了同轴纳米线前驱体,采用一步高温煅烧的方式去除内层聚合物最终得到同轴纳米线(图4)。这种静电纺丝法不仅合成过程简单,而且通过表面包覆碳的方式抑制了硅的体积应变效应,形成了稳定的固体电解质界面膜(SEI),在12 C的高放电倍率下,其初始容量

保持在721 mAh/g,循环300次后几乎没有容量衰减。这种方法不仅适用于单质的碳包覆,Ozan Toprakci等<sup>[34]</sup>将磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)前驱体溶液、聚丙烯腈(PAN)、碳纳米管通过静电纺丝法合成了高容量、高倍率性能的磷酸铁锂。

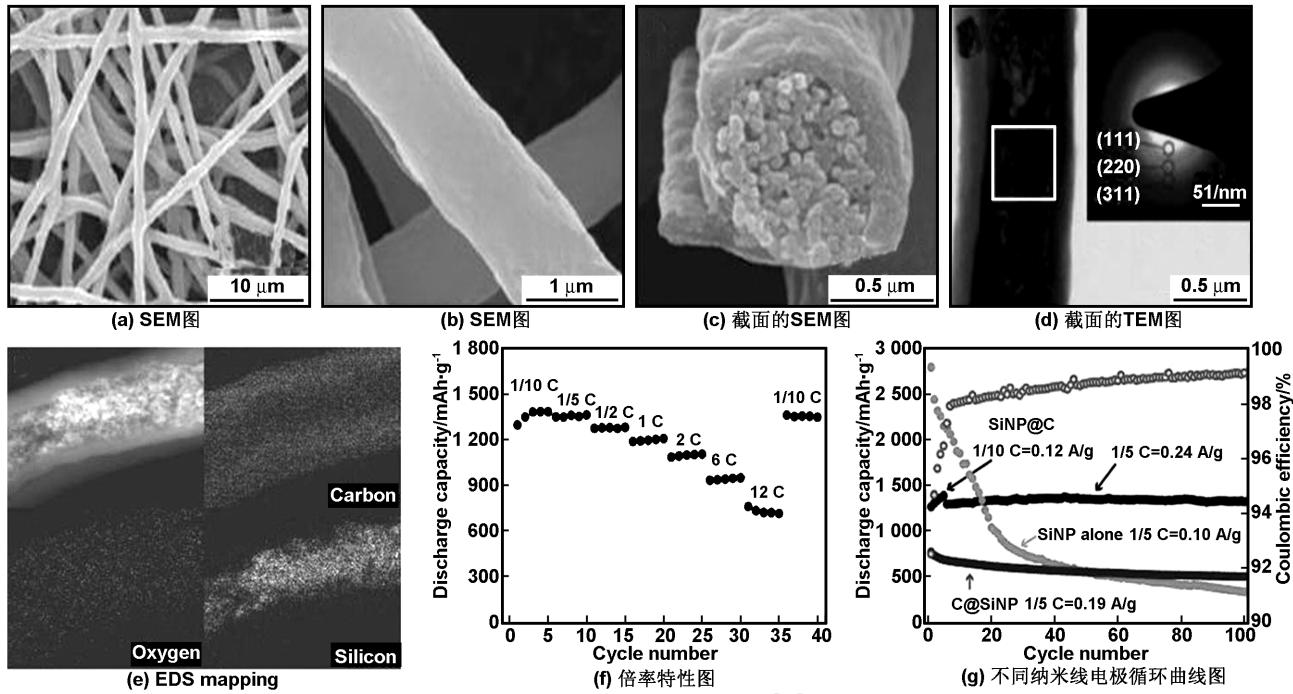


图4 Si/C 同轴纳米线<sup>[32]</sup>

Fig 4 Si/C core-shell nanowire

此外,Mai等<sup>[35]</sup>设计合成了银钒氧和聚苯胺(PANI)的3层纳米线结构,结合在 $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>纳米线上的原位化学氧化聚合反应以及界面氧化还原反应,在聚苯胺(PANI)层包覆AgVO<sub>3</sub>纳米线层的同时又反应得到 $\text{Ag}_x\text{VO}_{(2.5+0.5x)}$ ( $x<1$ )中间层。这种独特的3层纳米线结构(图5)具有优异的电化学性能。CV(循环

伏安法)测试显示3层纳米线结构比单一AgVO<sub>3</sub>纳米线具有更高的电流密度,即具备更高反应动力学和容量。经过导电聚合物包覆后其电荷转移电阻从1 388 Ω下降到839.7 Ω,最终使其循环稳定性也大幅度提高。

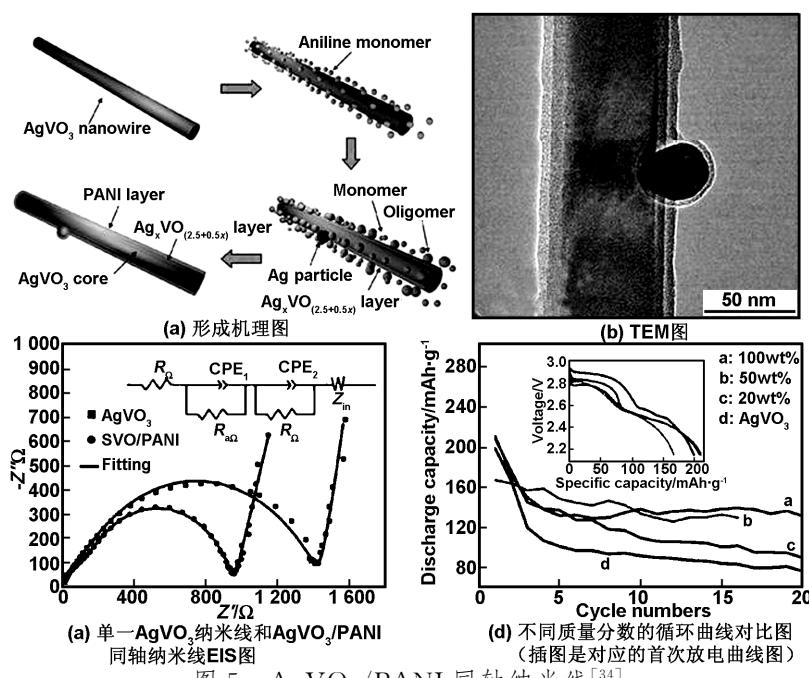


图5 AgVO<sub>3</sub>/PANI 同轴纳米线<sup>[34]</sup>

Fig 5 AgVO<sub>3</sub>/PANI coaxial nanowire<sup>[34]</sup>

## 5 内部构筑优化纳米线

通过调控内部结构,如组分分布、形貌、浓度等制备出内部分级结构纳米线,以实现纳米线的内部改性及提高材料的电化学性能。

### 5.1 内部分级纳米线构筑

纳米线电化学储能器件容量的衰减和纳米线结构劣化有直接关系<sup>[36-39]</sup>,纳米线电极的结晶特性对于循环过程中结构的保持有着重要的作用。由于纳米材料高的比表面能而容易发生自团聚,减少了活性材料与电解液的接触,严重影响了纳米线电化学储能器件的循环稳定性。

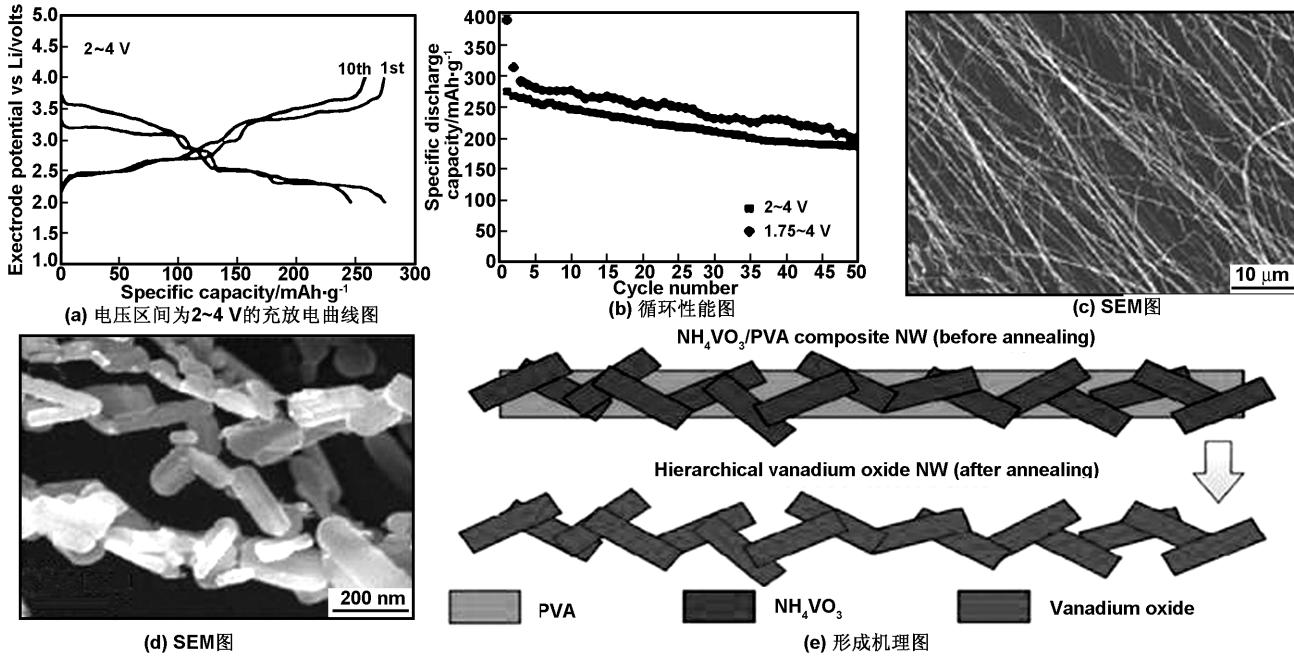


图 6 钽氧化物超长分级纳米线<sup>[39]</sup>

Fig 6 Ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires<sup>[39]</sup>

### 5.2 介孔纳米线构筑

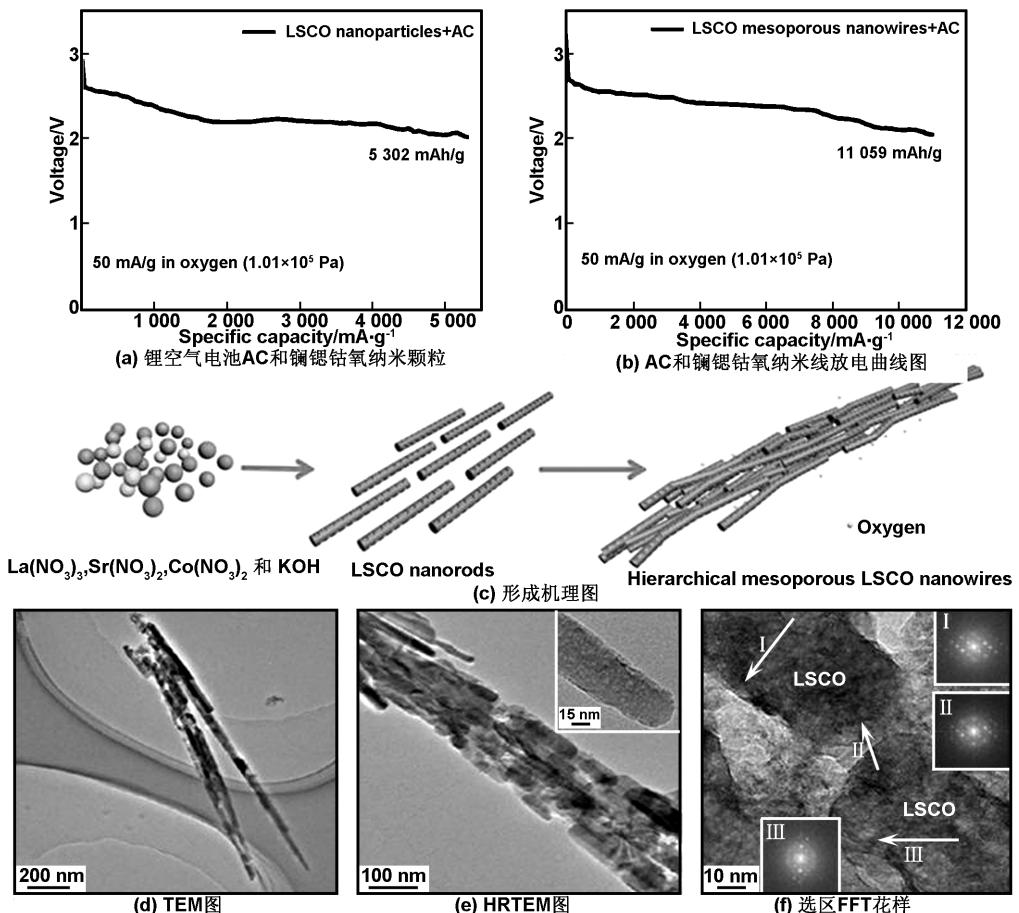
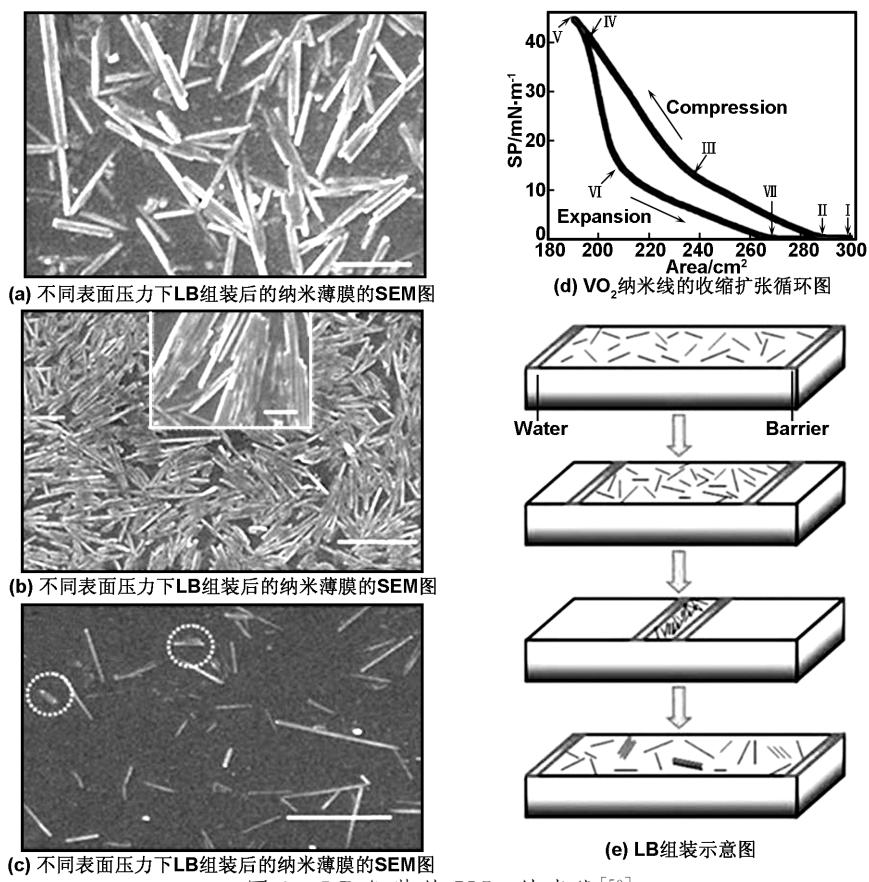
通过构筑介孔纳米线,可以有效地结合一维纳米结构和介孔结构的优势,提高纳米线的比表面积,提高电解液与电极材料的接触面积,增加反应活性位点,为反应中的应力释放提供自由空间<sup>[41-46]</sup>。

Mai 等<sup>[47]</sup>利用多步微乳液法,设计构筑了钙钛矿型镧锶钴氧( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ , LSCO)分级介孔纳米线(图 7),该分级介孔纳米线直径约 150 nm,长度约几微米,其内部由大量相互连接的分支纳米短棒取向搭接而成,形成了大量连续堆积孔道。BET 测试也表明其具备  $97 \text{ m}^2/\text{g}$  超高的比表面积。以该材料为催化剂组装的锂空气电池,放电容量达  $11\,000 \text{ mA h/g}$  以上,比 LSCO 纳米颗粒的容量提高了一个数量级。在此基础上,利用原位 TEM 技术,结合配位场理论,有效地证明了尚不明确的锂空气电池催化剂反应机理。在很多其它新型储能器件<sup>[41,44-46,48]</sup>中,介孔纳米线结构也具有独特的优势。Wang 等<sup>[49]</sup>报道了分级多孔结构碳柱具有较高的比表面积和大的孔容积,应用于锂硫电

池作为硫负载基底,这种分级多孔结构能够有效提高容量保持率和倍率性能,当电流密度达到  $8\,375 \text{ mA/g}$  时,容量仍可达到  $267 \text{ mAh/g}$ 。这种结构不仅增强了材料的电导率,还减少多硫化物在电解液中的扩散,这也证明了介孔纳米线作为电极材料的独特优势。

## 6 协同作用优化纳米线

利用表面活性剂的协同作用,使纳米线取向有序化,减少纳米线的界面电阻,有利于锂离子的传输特性<sup>[50-51]</sup>。Mai 等<sup>[52]</sup>利用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术,实现了 CTAB-SA 的协同作用,使  $\text{VO}_2$  纳米线显示出(001)晶面的取向有序化排布。同时,其循环 10 次后 LB 组装的  $\text{VO}_2$  纳米线的容量保持率为 99%,并且经 LB 组装后,电导率提高了 2 个数量级,纳米线电化学储能器件的能量密度提高了 1 个数量级(图 8)。主要归因于表面活性剂协同作用实现 LB 组装后的  $\text{VO}_2$  纳米线的取向有序结构,有利于锂离子快速可逆地嵌入/脱出。

图 7 镧锶钴氧分级介孔纳米线<sup>[46]</sup>Fig 7 Hierarchical mesoporous LSCO nanowires<sup>[46]</sup>图 8 LB 组装的 VO<sub>2</sub> 纳米线<sup>[50]</sup>Fig 8 LB assemble VO<sub>2</sub> nanowire<sup>[50]</sup>

## 7 结语

锂离子电池、超级电容器、锂空气电池等因其具备各自的优势而被广泛研究,但是受限于传统电极材料,高容量、高功率的需求仍难以满足。众多研究表明,电极材料的电化学性能与其尺度、晶体内部结构、表观形貌有着很大的联系。纳米线电极材料因其独特的各向异性、快速的轴向电子传输和径向离子扩散特性使其在碱金属离子电池、超级电容器、透明柔性储能器件及混合器件的设计组装、性能调控及机理探索成为可能,也是当前国际上研究的热点。

本文通过阐述纳米线电化学储能器件容量衰减、电极材料本质的电导率降低以及结构变化之间的内在规律,提出了一维纳米材料的优化策略如预嵌入技术改性一维纳米线、表面修饰分级纳米线、内部构筑优化纳米线和协同作用优化纳米线等,为电化学储能器件材料的设计和开发提供理论依据,并为纳米线电化学储能器件的发展和应用奠定基础。同时,对开发新型高性能纳米线储能器件、新型自驱动纳米系统等提供重要的指导。

## 参考文献:

- [1] Chu Steven, Majumdar Arun. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488: 294-303.
- [2] Rolison D R, Nazar L F. Electrochemical energy storage to power the 21st century[J]. *MRS Bulletin*, 2011, 36: 486.
- [3] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M, et al. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47: 2930-2946.
- [4] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451: 652-657.
- [5] Liu J. Addressing the grand challenges in energy storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 924-928.
- [6] Mai L Q, Yang F, Zhao Y L, et al. Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties[J]. *Materials Today*, 2011, 14: 346-353.
- [7] Xu L, Jiang Z, Qing Q, et al. Design and synthesis of diverse functional kinked nanowire structures for nanoelectronic bioprobes[J]. *Nano Letters*, 2013, 13: 746-751.
- [8] Mai L Q, Wei Q L, An Q Y, et al. Nanoscroll buffered hybrid nanostructural  $\text{VO}_2$  (B) cathodes for high-rate and long-life lithium storage[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 2969-2973.
- [9] Ban C, Whittingham M S. Nanoscale single-crystal vanadium oxides with layered structure by electrospinning and hydrothermal methods[J]. *Solid State Ionics* 2008, 179: 1721-1724.
- [10] Tian B, Zheng X, Kempa T J, et al. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources[J]. *Nature*, 2007, 449: 885-889.
- [11] Hochbaum A I, Yang P D. Semiconductor nanowires for energy conversion [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110: 527-546.
- [12] Liu Y, Zhang Y, Ma G H, et al. Ethylene glycol reduced graphene oxide/polypyrrole composite for supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 519-525.
- [13] Ruffo R, Hong S S, Chan C K, et al. Impedance analysis of silicon nanowire lithium ion battery anodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 11390-11398.
- [14] Tang J, Huo Z, Brittman S, et al. Solution processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6: 568-572.
- [15] Wu M C, Lee C S. Field emission of vertically aligned  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanowires on an ITO surface prepared with gaseous transport[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 182: 2285-2289.
- [16] Thackeray M M, Wolverton C, Isaacs E D. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 7854-7863.
- [17] Liu R, Duay J, Lee S B. Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage [J]. *Chemical Communications*, 2010, 47: 1384-1404.
- [18] Yang L, Wang S, Mao J, et al. Hierarchical  $\text{MoS}_2$ / polyaniline nanowires with excellent electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 1180-1184.
- [19] Zhou S, Yang X, Lin Y, et al. A nanonetenabled Li ion battery cathode material with high power rate, high capacity, and long cycle lifetime[J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 919-924.
- [20] Zhao J, Lu Z, Shao M, et al. Flexible hierarchical nanocomposites based on  $\text{MnO}_2$  nanowires/CoAl hydroxalite/carbon fibers for high performance supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2012, (3): 1045-1049.
- [21] He S, Hu X, Chen S, et al. Needlelike polyaniline nanowires on graphite nanofibers: hierarchical micro/nano-architecture for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Material Chemistry*, 2012, 22: 5114-5120.
- [22] Mai L Q, Dong Y J, Xu L, et al. Single nanowire electrochemical devices[J]. *Nano Letters*, 2010, 10: 4273-4278.
- [23] Huang J Y, Zhong L, Wang C M, et al. In situ observation of the electrochemical lithiation of a single  $\text{SnO}_2$  nanowire electrode[J]. *Science*, 2010, 330: 1515-1520.
- [24] An Q Y, Sheng J Z, Xu X, et al. Ultralong  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  nanowire bundles as a promising cathode for lithium batteries[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38: 2075-2080.
- [25] Xu X, Luo Y Z, Mai L Q, et al. Topotactically synthesized ultralong  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  nanowire cathode materials for

- high-rate and long-life Li-ion batteries [J]. NPG Asia Materials, 2012, (4):20.
- [26] Mai L Q, Hu B, Chen W, et al. Lithiated MoO<sub>3</sub> nanobelts with greatly improved performance for lithium batteries[J]. Advanced Materials, 2007, 19:3712-3716.
- [27] Mai L Q, Xu L, Hu B, et al. Improved cycling stability of nanostructured electrode materials enabled by prelithiation [J]. Journal of Materials Research, 2010, 25: 1413-1420.
- [28] Garcia B, Millet M, Pereira-Ramos J P, et al. Electrochemical behaviour of chemically lithiated Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phases ( $0.9 \leq x \leq 1.6$ ) [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81-82:670-674.
- [29] Mai L Q, Gao Y, Guan J G, et al. Formation and lithiation of ferroselite nanoflowers as high-energy Li-ion battery electrodes[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2009, (4):755-761.
- [30] Zhang Z, Yang J, Nuli Y, et al. CoP<sub>x</sub> synthesis and lithiation by ball-milling for anode materials of lithium-ion cells[J]. Solid State Ionics, 2005, 176:693-697.
- [31] Mai L Q, Yang F, Zhao Y L, et al. Hierarchical Mn-MoO<sub>4</sub>/CoMoO<sub>4</sub> heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance[J]. Nature Communications, 2011, (2):381.
- [32] Wu H, Xu M, Wang Y C, et al. Branched Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as high capacity lithium-ion battery anodes[J]. Nano Research, 2013, 6:167-173.
- [33] Hwang T H, Lee Y M, Kong B S, et al. Electrospun core-shell fibers for robust silicon nanoparticle-based lithium ion battery anodes[J]. Nano Letters, 2012, 12: 802-807.
- [34] Toprakci O, Toprakci H A K, Ji L, et al. Carbon nanotube-loaded electrospun LiFePO<sub>4</sub>/carbon composite nanofibers as stable and binder-free cathodes for rechargeable lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4:1273-1280.
- [35] Mai L Q, Xu X, Han C, et al. Rational synthesis of silver vanadium oxides/polyaniline triaxial nanowires with enhanced electrochemical property[J]. Nano Letters, 2011, 11: 4992-4996.
- [36] Chan C K, Ruffo R, Hong S S, et al. Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189:1132-1140.
- [37] Liu X H, Zhong L, Zhang L Q, et al. Lithium fiber growth on the anode in a nanowire lithium ion battery during charging[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98: 183107.
- [38] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3:31-35.
- [39] Nam K T, Kim D W, Yoo P J, et al. Virus-enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes[J]. Science, 2006, 312:885-888.
- [40] Mai L Q, Xu L, Han C H, et al. Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2010, 10:4750-4755.
- [41] Hochbaum A I, Gargas D, Hwang Y J, et al. Single crystalline mesoporous silicon nanowires[J]. Nano Letters, 2009, 9:3550-3554.
- [42] Xue T, Wang X, Lee J M. Dual-template synthesis of Co(OH)<sub>2</sub> with mesoporous nanowire structure and its application in supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2012, 201:382-386.
- [43] Zhang Y, Chen Y, Zhou J, et al. Synthesis and high catalytic activity of mesoporous nanowires for carbon monoxide oxidation[J]. Solid State Communications, 2009, 149:585-588.
- [44] Kim H, Cho J. Superior lithium electroactive mesoporous Si@Carbon core shell nanowires for lithium battery anode material[J]. Nano Letters, 2008, 8:3688-3691.
- [45] Shaju K M, Jiao F, DeBART A, et al. Mesoporous and nanowire Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as negative electrodes for rechargeable lithium batteries[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9:1837-1842.
- [46] Li Y, Tan B, Wu Y. Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capability[J]. Nano Letters, 2008, 8:265-270.
- [47] Zhao Y, Xu L, Mai L Q, et al. Hierarchical mesoporous perovskite La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.91</sub> nanowires with ultrahigh capacity for Li-air batteries[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109:19569-19574.
- [48] Jiang H, Yang L, Li C, et al. High-rate electrochemical capacitors from highly graphitic carbon-tipped manganese oxide/mesoporous carbon/manganese oxide hybrid nanowires[J]. Energy & Environmental Science, 2011, (4):1813-1819.
- [49] Wang X F, Fang X P, Guo X W, et al. Sulfur in hierarchically pore-structured carbon pillars as cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 97:238-243.
- [50] Wang X, Peng K Q, Hu Y, et al. Silicon/hematite core/shell nanowire array decorated with gold nanoparticles for unbiased solar water oxidation[J]. Nano Letters, 2014, 14:18-23.
- [51] Wang Chen, Li Xiaorui, Shen Yiding, et al. Interactions between ionic surfactants and hydrophobically associating polyacrylamide in aqueous solution [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 43(23): 3316-3321.
- [52] Mai L Q, Gu Y H, Han C H, et al. Orientated Langmuir Blodgett assembly of VO<sub>2</sub> nanowires [J]. Nano Letters, 2009, 9:826-830.
- [53] Yang X, Cheng C, Wang Y, et al. Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage [J]. Science, 2013, 341: 534-537.

- [54] Mao M, Wang M M, Hu J Y, et al. Simultaneous electrochemical synthesis of few-layer graphene flakes on both electrodes in protic ionic liquids [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49:5301-5010.
- [55] Mao M, Chen S Z, Zhang H L, et al. Facile and economical mass production of graphene dispersions and flakes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, (2):4132-4135.
- [56] Huang Lei, Zhang Yanhua, Tu Mingjing. Preparation and

- application of lithium ion batteries grapheme-based metal oxide anode materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(8):08013-08019.
- [57] Yan M Y, Wang F, Han C H, et al. Nanowire templated semihollow bicontinuous graphene scrolls: designed construction, mechanism, and enhanced energy storage performance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135:18176-18182.

## Nanowire material and its application in electrochemical energy storage field

REN Wen-hao, ZHAO Kang-ning, ZHENG Zhi-ping, MAI Li-qiang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

WUT-Harvard Joint Nano Key Laboratory, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** It was still a worldwide challenge to improve capacity, cycling stability and rate performance in consideration of the intrinsic properties and structure of material. Compared with other nanostructure, nanowire have demonstrated better electrochemical performance in regard of electrochemical energy storage devices such Li-ion battery, Li-air battery and supercapacitor, since it has unique anisotropy, large specific surface area, facile strain relaxation, fast axial electron transport and radial ion diffusion. Moreover, nanowire have shown the advantages in facile assembly and in-situ characterization of electrochemical energy storage devices. Based on the latest progress in nanowire materials, we mainly summarize the design, assembly and characterization of single nanowire electrochemical energy storage device and the optimization strategy of nanowire materials. In this article, we review the strategy in improving the electrochemical performance of one-dimensional structure. This article lays a foundation for the development and applications of nanowire materials in electrochemical energy storage field.

**Key words:** energy storage device; nanowire; micro-nano devices; hierarchical structure