

# 纳米线电化学储能材料与器件

麦立强\*, 陈丹丹, 赵康宁, 陈施谕, 魏湫龙, 陈伟

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, 武汉理工大学, 武汉 430070

\* 联系人, E-mail: mlq518@whut.edu.cn

2013-06-26 收稿, 2013-08-21 接受

国家重点基础研究发展计划(2013CB934103, 2012CB933003)、国家国际合作专项(2013DFA50840)、国家自然科学基金(51072153, 51272197)、新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0661)和中央高校基本科研业务费专项基金(2012-II-001)资助

**摘要** 减少容量衰减、提高能量密度及倍率性能是当前电化学储能器件发展的国际性难题, 研发新型高性能纳米储能材料及其器件是解决这一难题和发展高功率密度、高能量密度及高循环稳定性的下一代动力电池的有效途径之一. 纳米线电极材料因其具有独特的各向异性、快速的轴向电子传输和径向离子扩散等特性使其在纳米线储能器件的组装、原位表征等方面有着块体材料所不具有的独特优势. 本文结合当前最新的研究进展和本课题组的研究工作, 介绍了通过设计组装单根纳米线全固态电化学储能器件, 结合原位表征技术, 揭示了电化学储能器件容量衰减与电极材料电导率降低、结构劣化之间的内在规律. 基于该规律, 一方面从改善纳米线电极材料本征性能入手, 提出并实现了纳米线化学预嵌入、拓扑取代、取向有序化等性能优化策略, 显著提高了电极材料的电导率及其电化学储能器件的循环稳定性和倍率特性; 另一方面从抑制纳米线电极结构劣化入手, 设计构筑了纳米线分级结构和一维自缓冲纳米杂化结构, 并对其构筑原理进行了研究, 显著增加纳米线的比表面积和电化学活性位点, 大幅提高了纳米线储能器件的能量密度、功率密度以及器件可靠性, 为纳米线电化学储能器件的发展和应用奠定基础.

## 关键词

纳米线  
储能器件  
本征输运性能优化  
结构构筑  
原位表征

随着经济的快速发展、人口的迅速增长, 对绿色能源的需求与日俱增, 能源问题作为 21 世纪最重要、最亟需解决的问题之一, 受到了人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 传统的化石能源如煤炭、石油、天然气等都是不可再生的, 并且在使用过程中会产生大量的二氧化碳, 进而引起气候变暖等环境问题. 因此, 开发可再生能源以及高效绿色的储能系统迫在眉睫<sup>[4-6]</sup>. 锂离子电池和超级电容器由于其高的能量密度、功率密度、长的使用寿命、环境友好等优点, 已被广泛应用于移动电子产品中, 并已成为混合动力汽车以及纯电动汽车的动力来源. 其中, 锂离子电池, 在充电过程中, 锂离子从正极脱出, 经过电解液, 嵌入负极; 放电时则相反. 整个过程中锂离子可逆地在正、负极之间往返,

故又称“摇椅电池”. 电容器则根据电荷存储的机制不同可分为双电层电容器和赝电容器. 双电层电容器主要是通过表面储存电荷, 因此, 传统的超级电容器材料主要为高比表面积的活性炭、碳纳米管、石墨烯等. 然而赝电容器除了具有双电层电容器表面存储电荷的性质, 它还具有表面法拉第电荷转移机制, 因此相对于传统双电层电容, 赝电容器具有更高的功率密度, 因而受到广泛的关注. 锂空气电池具有更高的能量密度, 因为氧气可从环境中获取而不用保存在电池里, 是一种高效清洁的新型电化学能源, 被认为是下一代绿色高效能源存储器件<sup>[7]</sup>.

纳米线电极材料因其具有独特的各向异性、快速的轴向电子传输和径向离子扩散特性使其在纳米线储

**引用格式:** 麦立强, 陈丹丹, 赵康宁, 等. 纳米线电化学储能材料与器件. 科学通报, 2013, 58: 3312-3327

Mai L Q, Chen D D, Zhao K N, et al. Nanowire device for electrochemical energy storage (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3312-3327, doi: 10.1360/972013-757

能器件的组装、原位表征等方面有着相对于块体材料所不具有的独特优势。它不仅在光学<sup>[1]</sup>、生物学<sup>[8]</sup>、纳电子<sup>[9]</sup>和能源转换<sup>[10]</sup>等领域有着广泛的应用,而且在能源存储<sup>[11]</sup>领域有着重要的意义和巨大的应用前景。纳米线电化学储能材料与器件是新一代移动设备、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和器件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。

随着纳米科技的快速发展,纳米材料的表征技术也日新月异。原位检测技术,如原位 X 射线衍射(XRD)<sup>[12]</sup>、核磁共振(NMR)<sup>[13]</sup>、透射电子显微镜(TEM)<sup>[14-16]</sup>等可以提供电化学测试过程中材料结构变化的直接信息,已广泛应用于纳米科技研究。结合当前纳米科技的尖端技术,将纳米线组装成电化学储能器件并通过原位表征技术,探索纳米线电化学性能与电导率和结构变化的关系,为电化学储能材料与器件的设计提供指导。当前,有关纳米线电极本征性能改善和结构构筑等方式优化电极材料电化学性能的综合鲜有报道,本文阐述了单根纳米线锂离子电池组装与原位表征,揭示锂离子电池在充放电过程中纳米线容量衰减的规律;基于该规律,结合本课题组的研究,一方面从改善纳米线电极本征性能入手,提出并实现了纳米线化学预嵌入、拓扑取代、取向有序化等性能优化策略,显著提高了纳米线电极的电导率及电化学储能器件的循环稳定性、能量密度和功率密度;另一方面从抑制纳米线电极结构劣化入手,建立了分级纳米线电极和自缓冲一维纳米杂化电极构筑原理,显著增加了纳米线电极的比表面积和电化学活性位点,大幅提高了纳米线储能器件的能量密度、功率密度以及器件可靠性,为纳米线电化学储能器件的发展和应用奠定基础。

## 1 单根纳米线电化学储能器件

单根纳米线器件由于其独特的性能在包括单根纳米线场效应晶体管<sup>[17-19]</sup>、单根纳米线储能器件<sup>[20]</sup>、单根纳米线生物传感器<sup>[8]</sup>、单根纳米线太阳能电池<sup>[21-23]</sup>等领域,受到了广泛的研究。在纳米电化学储能领域,纳米线储能本征机理的揭示与高性能纳米线结构电极的制备成为促进该领域发展的关键,单根纳米线储能器件被认为是原位检测电极容量衰减机理的独特工具;同时,原位 TEM 分析技术也是

进一步观测和理解单根纳米线充放电过程中纳米线结构变化的有效方式<sup>[14]</sup>。

### 1.1 单根纳米线原位电化学分析

纳米线电极材料容量衰减快、机理尚不明确是锂离子电池、锂空气电池等电化学储能领域的国际性难题,传统上采用非原位表征方法,会引入导电添加剂和黏结剂,难以揭示电化学储能器件容量衰减的本质原因<sup>[24-26]</sup>。

Mai 等人<sup>[20]</sup>利用纳米线各向异性的独特优势,率先设计并组装了可同时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(图 1(a)),工作电极为钒氧化物或者硅纳米线,高温裂解碳(HOPG)制得的石墨烯或者钴酸锂纳米薄膜作为对电极,电解质为 PEO-LiClO<sub>4</sub>-PC-EC 聚合物电解质。采用原位表征技术,无需引入导电添加剂和黏结剂,能够在电化学储能器件充放电测试的同时原位检测纳米线电导率和结构变化的规律。以单根钒氧化物纳米线为工作电极的电化学性能研究表明(图 1(b)):初始态时,钒氧化物具有高导电性,这与最初的晶体结构密切相关,随着 100 pA 的电流浅放电(200 s)后,电导下降了 2 个数量级以上,而对其进行浅充后,电导可以恢复到最初水平,表明浅充放电情况下由锂离子嵌入脱出所引起的纳米线结构变化是可逆的;但进行深放电(400 s)后,纳米线电导下降 5 个数量级,即使再进行充电,电导也无法恢复,说明深度放电时过量的锂离子嵌入到钒氧化物层间,导致纳米线结构发生了永久性变化和容量衰减。对单根硅纳米电极循环前后的电导测试表明,其电导衰减是单调减少的<sup>[20]</sup>。单根硅纳米线循环前后的拉曼光谱图(图 1(d)和(e))表明,在充放电循环之前,Si 纳米线有着明显的拉曼光谱,在约 520 cm<sup>-1</sup> 出现了 Si 的特征峰(图 1(d))。但是电化学循环后,Si 的拉曼光谱变得不一致,相应的拉曼光谱表现出明显的红移以及宽化(图 1(e))。这说明 Si 晶体在循环过程中失去了它的有序性,结构发生破坏,产生了无定型的 Li<sub>x</sub>Si 合金,从而导电性变差。

通过设计组装单根纳米线全固态电化学储能器件,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。

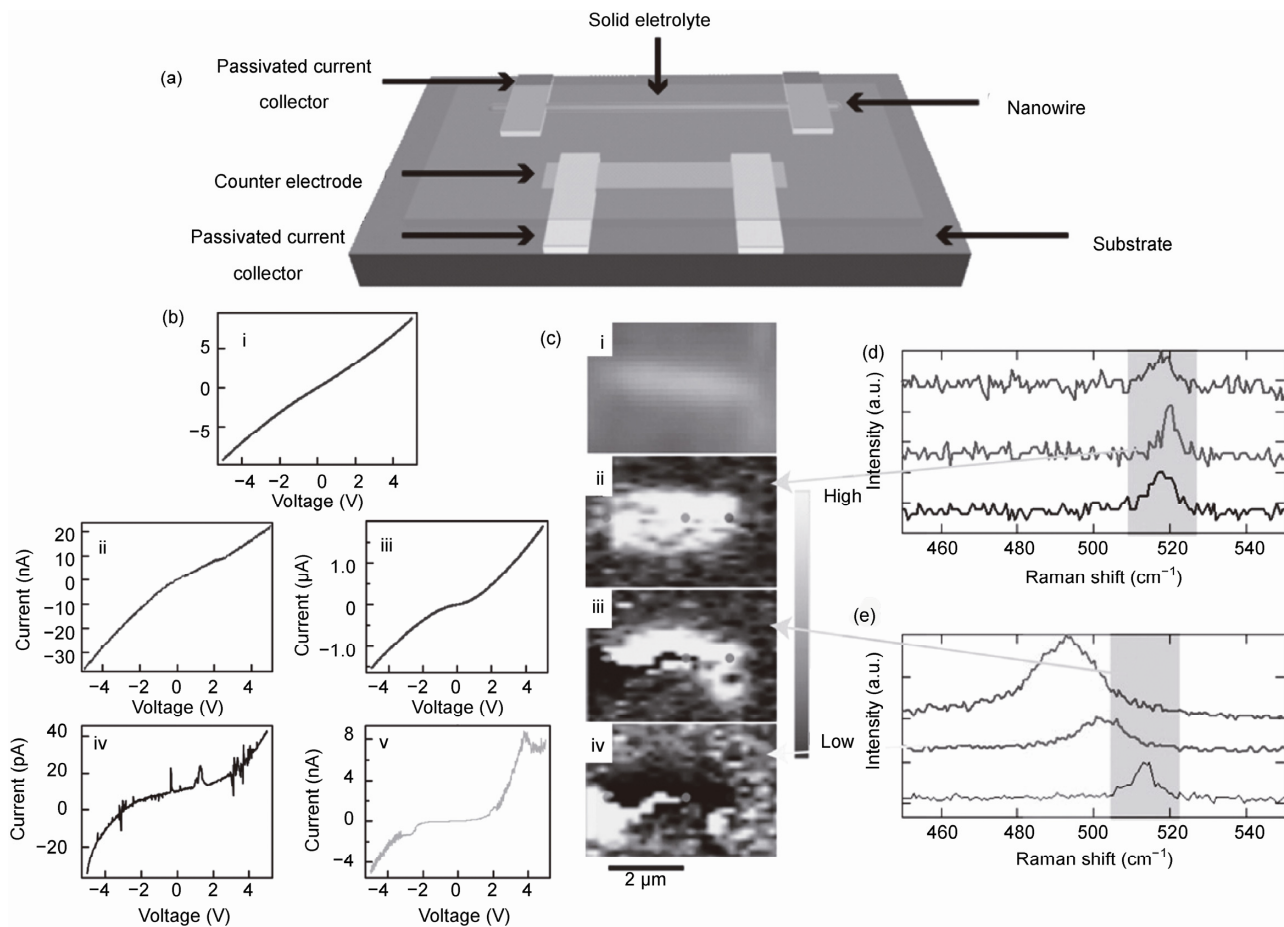


图1 单根纳米线锂离子电池

(a) 单根纳米线锂离子电池器件的设计图。(b) 钒氧化物纳米线微纳器件在不同充放电态的传输性能图。i, 初始态; ii, 浅放电; iii, 浅充电; iv, 深放电; v, 深充电。(c) 硅纳米线电化学循环前后的拉曼图谱。i, 纳米线器件的光学图; ii~iv, 电化学循环前后的拉曼图像。(d), (e) 对应的原位拉曼光谱。Reprinted with permission from [20]

通过全固态单根纳米线锂离子电池器件的研究, 揭示了长期制约电池发展的容量衰减机理, 为纳米线电池的检测诊断提供了独特的工具。

## 1.2 单根纳米线原位 TEM 分析

原位 TEM 分析可以更深入地观测和探索单根纳米线在充放电过程的结构变化, 目前已被广泛应用于各个领域。Huang 等人<sup>[14]</sup>设计构筑了以直径 100 nm, 长 10  $\mu\text{m}$  的单晶  $\text{SnO}_2$  纳米线为负极, 纳米线的一端浸入离子液体电解质中, 另一端以钴酸锂为正极的一个电池系统。通过结合 TEM 技术对该电池的充放电过程进行实时观察, 发现在锂离子从电解液嵌入纳米线时会导致其剧烈的膨胀, 延展和卷曲变形; 但与二氧化锡块体的低塑性完全不同, 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。微观结构上, 已膨胀的纳米线会给邻近未完全反应的区域施加巨大的拉应力, 导致反应前端形成一个含有高密度流动位错的“美杜莎区”产生。这些流动位错作为锂离子嵌入纳米线的快速通道, 使反应前端继续沿着纳米线轴向扩展, 同时又破坏纳米线的晶体结构, 使其在大量嵌入锂离子后发生固态非晶化转变; 而这些新生成的非晶体又吸收已形成的位错, 使“美杜莎区”永远保持在反应前端。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, 并建立一整套纳米尺度的电池构造和观测方法, 对设计具有高能量密度和长寿命的新型电池材料的研究有开创性的指

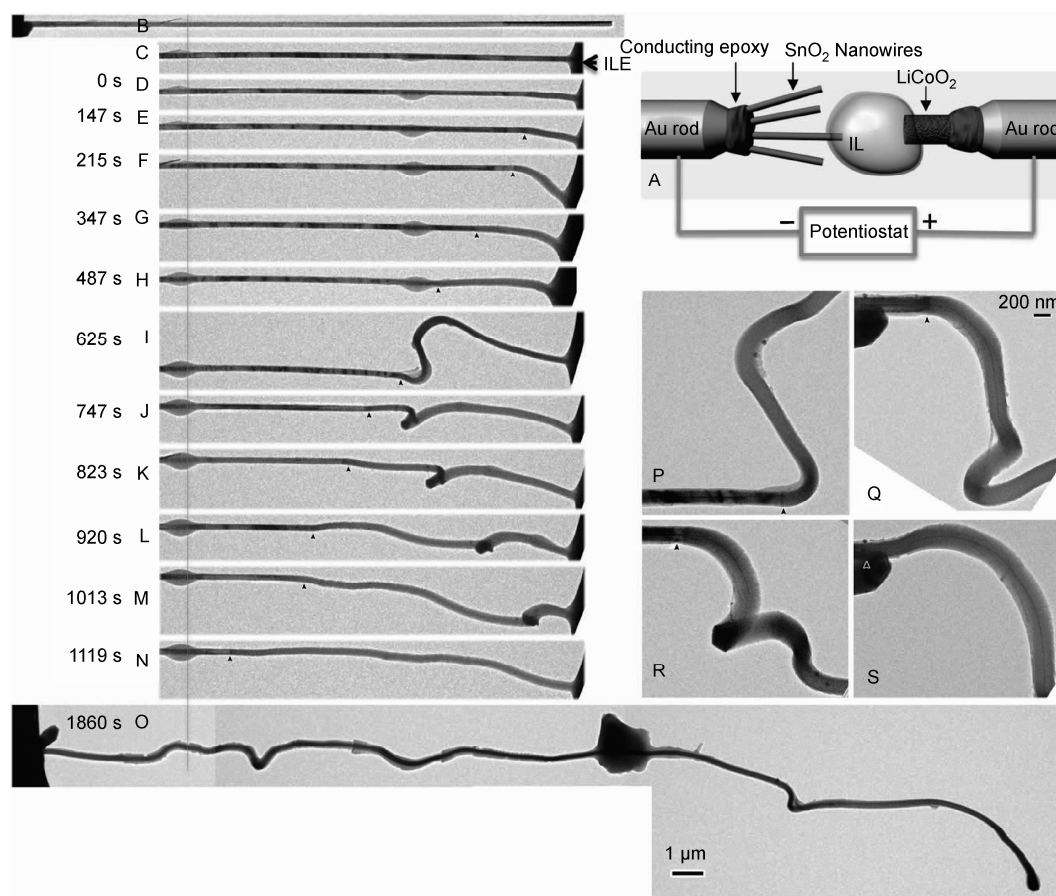


图2 在充电过程中的二氧化锡纳米线结构演变的 TEM 图与器件示意图  
Reprinted with permission from [14]

导意义. Bai 课题组<sup>[27,28]</sup>利用 TEM 扫描探针技术, 在表征原子结构的同时, 原位测量材料的性质, 获得了性质-结构之间的对应关系, 例如原位 TEM 技术探究了 ZnO 纳米线的压电效应和原位 TEM 技术考察氧化石墨烯和石墨烯之间的转变.

通过单根纳米线锂离子电池的电化学性能研究和单根纳米线的原位 TEM 分析, 对纳米线电极材料充放电过程有了深入的了解, 从本质上阐释了电极材料电化学性能与电极材料导电性和结构的直接关系, 为电极材料电化学性能的改善和储能器件的设计奠定了基础. 通过单根纳米线储能器件的研究, 表明纳米线的导电性降低和结构劣化对储能器件的电化学性能有着重要的影响, 以下主要围绕纳米线电极材料电化学性能的改善进行阐述, 重点介绍通过材料的本征结构优化和结构设计构筑, 提高纳米线电极的电导率、增加纳米线电极的比表面积和电化学活性位点, 从而大幅提高了纳米线储能器件的能量

密度、功率密度和循环寿命.

## 2 纳米线本征输运性能优化

基于单根纳米线锂离子电池器件的研究, 表明电极材料的容量衰减与材料的导电性密切相关, 因此从改善纳米线电极本征性能入手, Mai 等人<sup>[29,30]</sup>提出并实现了化学预嵌入、拓扑取代以及取向有序化等纳米线性能优化策略, 大幅提高了纳米线的电导率, 显著改善了纳米线电化学储能器件的使用寿命、能量密度以及功率密度.

### 2.1 化学预嵌入

基于容量的衰减与电导率的下降有直接关系, 通过提高载流子浓度并保持纳米材料形貌, 采用化学预嵌入优化策略, 显著改善材料的电化学性能.

Mai 等人<sup>[29,30]</sup>采用二次水热得到了锂化的  $\text{MoO}_3$  纳米带, 宽度为 80~400 nm, 长度为 5~10  $\mu\text{m}$ . 由

HRTEM 表征结果可知, 锂化后的  $\text{MoO}_3$  晶体层间距较没有锂化的  $\text{MoO}_3$  有所增加, 这可能是归结于部分锂离子占据钼氧化物的层间造成的晶格扩张(图 3(a)~(f)). 对单根纳米带的  $I$ - $V$  特性测试表明, 电导率由未锂化的  $10^{-4}$  S/cm 提高到锂化后的  $10^{-2}$  S/cm,

提高了 2 个数量级(图 3(g)). 电池测试表明, 未锂化的纳米带初始放电比容量为 300 mAh/g, 在  $C/10$  电流密度下经过 15 次循环后容量衰减到 180 mAh/g, 通过 LiCl 对纳米带进行预锂化后, 初始容量为 240 mAh/g, 15 次循环后为 220 mAh/g, 容量保持率从未

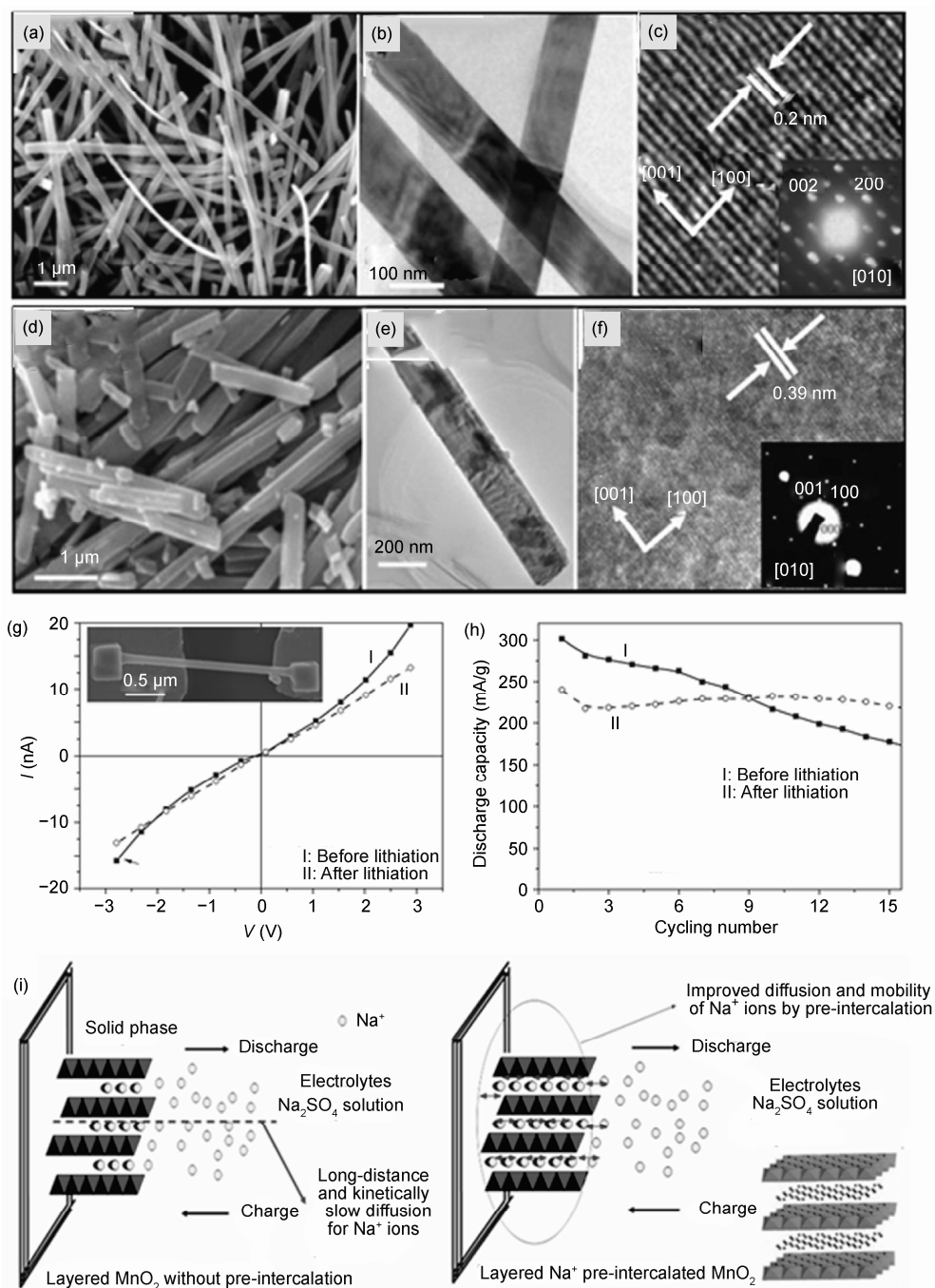


图 3 锂化的  $\text{MoO}_3$  纳米带结构、电化学性能图和预钠化机理图

(a)~(c) 锂化前的 SEM, TEM 和 HRTEM; (d)~(f) 锂化后的 SEM, TEM 和 HRTEM; (g) 锂化前后的放电曲线; (h)  $I$ - $V$  曲线; (i) 预钠化的机理图. Reprinted with permission from [29,40]

锂化的 60% 提高到锂化后的 92% (图 3(h)). 而且, Gracia 等人<sup>[31]</sup>采用正丁基锂对  $V_2O_5$  进行了锂化并得到  $Li_xV_2O_5$ , 20 次循环后  $Li_{1.16}V_2O_5$  仍然具有高达 300 mAh/g 的容量, 相对于锂化前的  $V_2O_5$  容量有了明显的提高. 文献[32,33]亦报道通过预锂化, 材料的电导率得到了增强, 电化学性能得到了显著的改善. 可见预锂化是提高纳米材料电导率、改善电化学储能器件性能的有效策略.

不仅预锂化可以优化材料的电化学性能, 通过钠离子嵌入到  $MO_2$  ( $M = Mn, Co, V$ ) 层间, 同样可以增强纳米材料的电化学活性<sup>[34-40]</sup>. Mai 等人<sup>[40]</sup>在原子水平控制材料组成的基础上, 预先在溶液中加入大量的钠离子, 利用一步电沉积技术, 使得钠离子在电化学沉积过程中自发嵌入到  $MnO_2$  层间, 制备出了离子扩散率大幅提高的层状结构  $Na_xMnO_2$  ( $x > 0.7$ ) 纳米片, 改善了  $MnO_2$  的赝电容活性. 通过预钠化的  $MnO_2$ , 其能量密度与功率密度得到了极大的提高, 电化学循环稳定性得到了显著的增强. 图 3(i)解释了这种预钠化改善纳米材料电化学性能的机理, 当  $Na^+$  未嵌入到层状  $MnO_2$  层间时,  $Na^+$  在电极材料中的扩散距离长, 动力学过程缓慢; 当  $Na^+$  嵌入到层状的  $MnO_2$  层间时, 改善了  $Na^+$  的扩散能力和流动性, 体现出优异的电化学性能.

借助化学预嵌入技术, 设计构筑纳米电化学储能器件的结构, 能够有效地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, 实现其在能源存储领域的广泛应用.

## 2.2 拓扑取代

文献[41]报道了以  $V_2O_5$  纳米线前驱体制备  $LiV_3O_8$  纳米线, 其实验结果表明  $V_2O_5$  前驱体纳米线的形貌发生明显破坏, 主要是因为这两种材料的晶体结构存在很大差异, 晶体结构转变引起的应力对  $V_2O_5$  形貌产生了严重破坏. 借鉴以上的化学预嵌入提高了纳米线电极材料的电导率及循环稳定性, 并且预锂化过程中仅有少量锂离子进入纳米线的结构层间, 没有改变材料的晶格结构, 对纳米线结构稳定性贡献相对较小.

Xu 等人<sup>[42]</sup>采用了原位低温诱导拓扑取代技术使锂离子嵌入前驱体  $H_2V_3O_8$  结构中的八面体空位, 制备了超长一维  $LiV_3O_8$  纳米线(图 4(b)和(c)). 在 1.5 A/g 的电流密度下, 其首次放电容量为 176 mAh/g, 400 次

循环仍可保持在 160 mAh/g, 次容量衰减率仅为 0.025%; 在 2 A/g 的电流密度下, 首次放电容量为 137 mAh/g, 600 次循环后仍可达 120 mAh/g, 次容量衰减率仅为 0.022%. 可见, 该超长纳米线具有长循环寿命的同时还具有良好的倍率性能(图 4(d)和(e)). 通过拓扑取代, 锂离子在层间与上下层形成化学键的作用(图 4(a)), 在改善电导率的同时, 提高了纳米线结构稳定性, 降低了电荷转移电阻, 从原来的 597  $\Omega$  减小到取代后的 218  $\Omega$ . 这种超长一维  $LiV_3O_8$  纳米线增加了材料与电解液的接触面积, 提供了连续的电子通道, 低的界面电阻, 因而显示出优异的电化学性能, 在高功率和能量密度的能源存储领域具有潜在的应用价值.

低温原位拓扑取代不仅保持了前驱体纳米线的形貌, 使得前驱体到产物的结构变化很小, 从而获得优异的电化学性能. Souza 等人<sup>[43]</sup>亦报道通过锂离子的嵌入, 使  $MnP_4$  相转变成  $Li_7MnP_4$  相, 这一过程中产物保持了其前驱体的结构和形貌, 具有最小的结构变化. 因此, 拓扑取代也是改善电极材料本征性能的一种有效策略, 并且为研究者开发具有优异电化学性能的电极材料提供依据.

## 2.3 取向有序化

一维纳米结构材料由于具有独特的性能, 将它们设计组装成有序的结构将能够提供更大的面积, 不仅在纳电子<sup>[9]</sup>、光电子<sup>[44]</sup>、太阳能<sup>[45]</sup>、自旋电子学<sup>[46]</sup>、压电<sup>[47]</sup>以及生物传感<sup>[48]</sup>等领域有着巨大的优势, 而且在能源存储领域也有着广泛的前景.

通常所谓的取向指材料晶体结构沿着某个晶向或者晶面生长的趋势, 亦称为择优生长; 而有序化则是指材料定向排布的现象. 这里我们定义“取向有序化”是指纳米线在外界的作用下具有晶面取向的性质, 同时微观上具有定向排布的现象. 纳米线的有序化可以减少纳米线的界面电阻, 增大纳米线的比表面积, 减少自团聚; 取向生长则可以有利于锂离子的传输. Mai 等人<sup>[49]</sup>利用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术(图 5(a)), 实现了二氧化钒纳米线的取向有序化组装, 对比 LB 组装前后的 XRD 图谱和扫描电子显微镜(SEM)图可知, 二氧化钒纳米线显示出(00 $l$ )晶面的取向有序化排布(图 5(e)). 同时, 电化学性能测试表明, 循环 10 次后 LB 组装的  $VO_2$  纳米线的容量保持率为 99%, 而没有经过 LB 组装的为 98%; 并且经 LB 组装

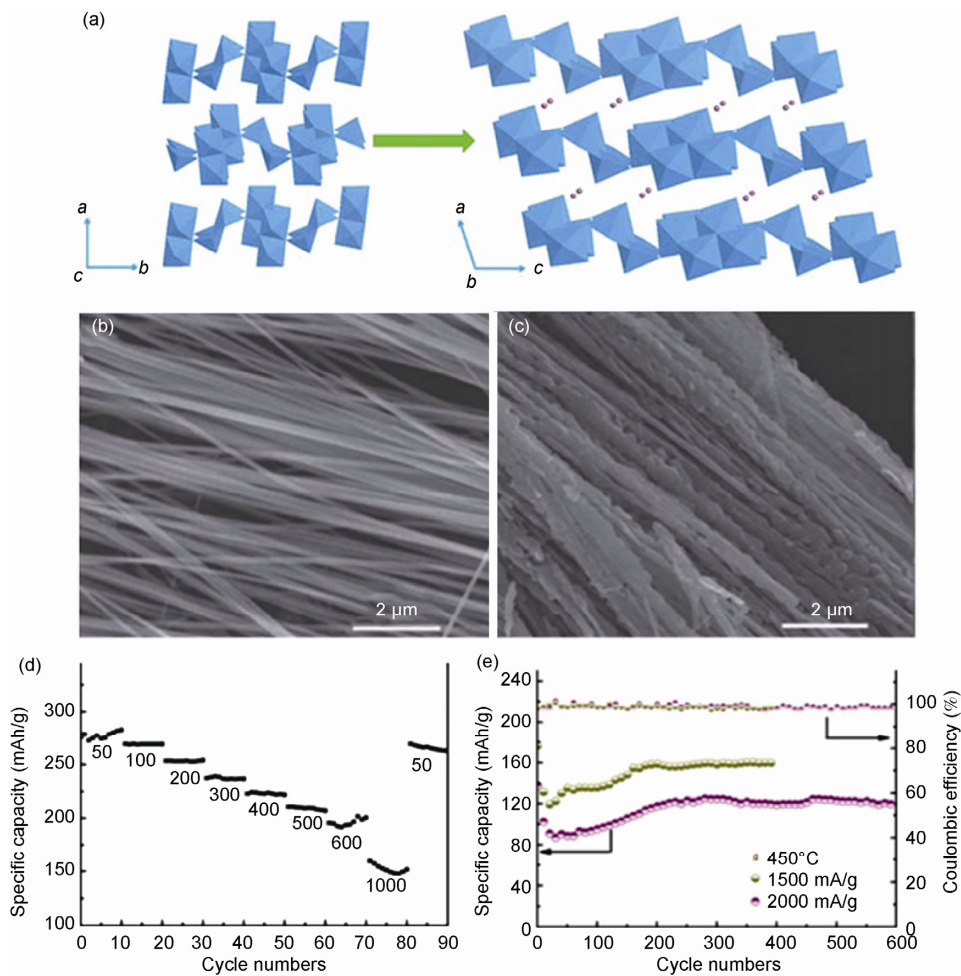


图4 一维超长  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  纳米线

(a)  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  到  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的晶体结构变化示意图; (b)  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  的 SEM 图; (c)  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的 SEM 图; (d)  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的倍率性能曲线; (e) 高倍率下的循环曲线. Reprinted with permission from [42]

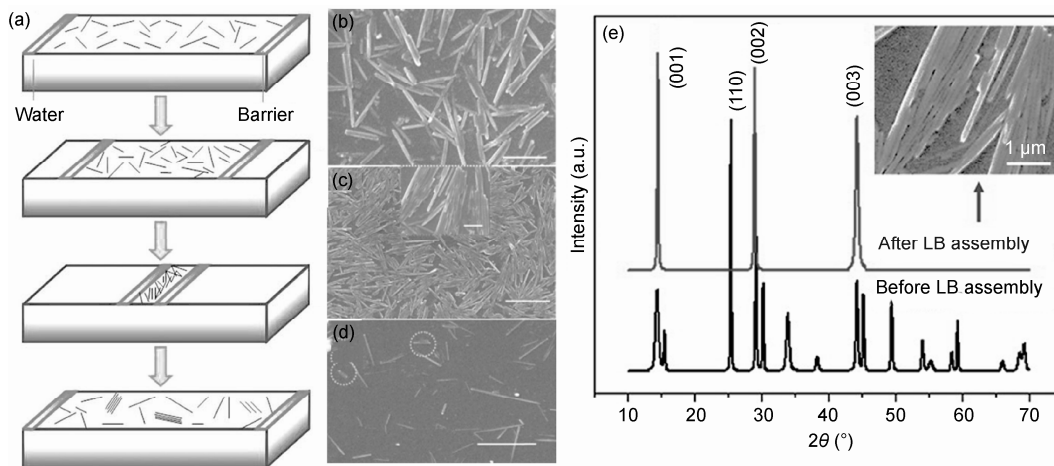


图5 LB 组装的  $\text{VO}_2$  纳米线

(a) LB 组装示意图; (b)-(d) 不同表面压力下 LB 组装后的纳米薄膜的 SEM 图, (b) 15 mN/m; (c) 40 mN/m; (d) 2 mN/m; (e) LB 组装前后的 XRD 图谱. Reprinted with permission from [49]

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.这主要归因于经过LB组装后的 $\text{VO}_2$ 纳米线具有取向有序的结构,有利于锂离子快速可逆的嵌入/脱出.

近年来的研究表明,锂离子沿着表面的传输和电子传输同样重要,材料表面与电解液交换的锂离子能够沿着[010]迁移到 $\text{LiFePO}_4$ 晶体中,因此增强(010)晶面的扩散能够提高其倍率性能<sup>[50-52]</sup>.Wang等人<sup>[53]</sup>报道了一种垂直分布的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米线阵列,相比无序的纳米线其倍率性能、循环稳定性得到了极大的提高.Meduri等人<sup>[54]</sup>采用化学气相沉积的方式在金属基板上生长钼氧化物纳米线阵列,其放电容量远远高于石墨负极.Shen等人<sup>[55]</sup>亦组装了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米线阵列,相比于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米线,有序排布的阵列表现出更高的容量、更好的倍率性能和循环稳定性.

### 3 纳米线分级结构构筑

基于单根纳米线原位电化学分析和原位TEM分析,表明容量衰减与充放电过程中结构的劣化有关系.因此,研究人员从抑制纳米线电极材料结构劣化入手,建立分级纳米线电极及自缓冲一维纳米杂化电极结构构筑,增加纳米线电极的比表面积和电化学活性位点,减少了纳米线电极材料因高的比表面能引起的自团聚,解决单一纳米结构材料离子传输阻碍以及界面不匹配等问题,从而可以大幅提高纳米线储能器件的能量密度、功率密度以及器件可靠性,为纳米线电化学储能器件的发展和应用奠定基础.一维纳米结构材料的设计构筑不仅在光催化和电化学应用领域有着潜在的优势,而且在纳米储能领域也展现出了巨大的前景<sup>[56-61]</sup>.

以下主要从4个方面阐述纳米线分级结构的设计构筑在纳米线电化学储能器件领域的优势.

#### 3.1 超长分级纳米线构筑

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,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<sup>[20]</sup>.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.因此,针对以上问题,Mai等人<sup>[62]</sup>采用静电纺丝和后续的热处理设计构筑了“线中棒”分级结构钒氧化物超长纳米线(图6(a)~(e)),该超

长分级纳米线由直径为50 nm,长度为100 nm的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 短棒沿着一维方向定向排布组成.其电化学性能表明(图6(f)和(g)),在1.75~4.0 V的电位区间下,该纳米线电极容量高达390 mAh/g,是普通水热法制备纳米棒容量的2倍以上;在2~4 V时,首次放电容量依然高达275 mAh/g,50次后容量仍然具有187 mAh/g.与无序的纳米棒相比,这种超长分级结构纳米线具有更好的循环稳定性,主要是因为 $\text{V}_2\text{O}_5$ 短棒的搭接构成超长分级的纳米线,减少了纳米线的自团聚,增加了纳米线与电解液的有效接触面积,同时有效缓解了充放电过程的应力变化,从而改善了材料的电化学性能.

#### 3.2 分级介孔纳米线构筑

钙钛矿型材料由于其结构的缺陷和良好的氧气流动性,已作为催化剂在固态氧化物燃料电池领域应用,且钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ 被认为是良好的锂空气电池催化材料<sup>[63-69]</sup>.然而,在锂空气电池反应过程中,由于反应产物( $\text{Li}_2\text{O}_2$ 与 $\text{Li}_2\text{O}$ )和电解液分解产物对氧气传输通道的堵塞,难以实现锂空气电池的高容量和高能量密度,严重影响锂空气电池的循环性能,是目前锂空气电池面临的国际性难题.在超长分级纳米线设计构筑的基础上,引入介孔结构,不仅能够减少自团聚、增加活性位点,还可增加氧气的传输通道,有望解决锂空气电池中反应物和电解液分解产物对氧气传输通道的堵塞这一国际性难题.Mai等人<sup>[7]</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(a)),该分级介孔纳米线直径约150 nm,长度约几微米,内部由大量相互连接的分支纳米短棒取向搭接而成,搭接部分形成大量连续堆积孔道,并且由于钙钛矿本身结构,分支纳米短棒表面仍为多孔结构(图7(c)~(f)).BET测试表明其比表面积为 $97\text{ m}^2/\text{g}$ (图7(b)),相比于LSCO纳米颗粒有极大的提高.通过旋转圆盘电极在水溶液电解液体系和有机电解液体系中测试极化曲线,发现相比于LSCO纳米颗粒而言,介孔纳米线结构具有更大的半波电位和极限扩散电流,对氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)表现出更高的催化活性(图7(g)).以该材料为催化剂组装的锂空气电池,放电容量达11000 mAh/g以上,相对于LSCO纳米颗粒而言,容量提高了一个数量级,限容放电测试,25次循环无衰减(图7(h)~(i)).镧锶钴



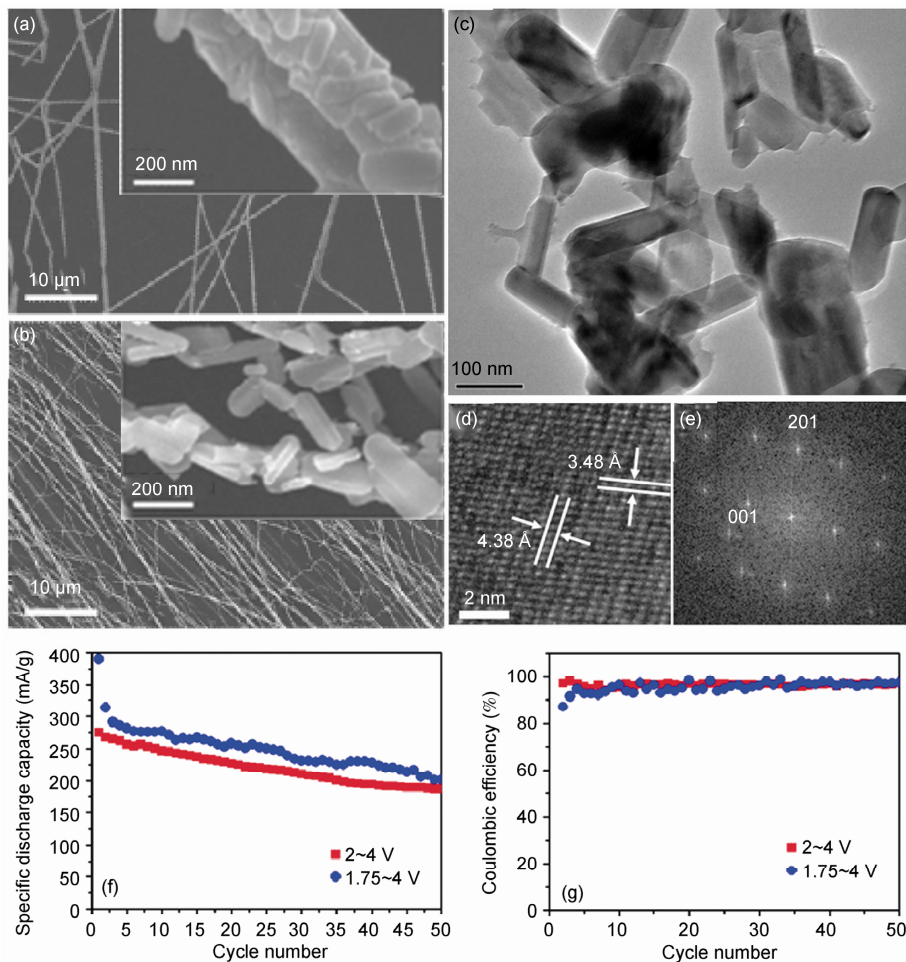


图6 钒氧化物超长分级纳米线煅烧前的SEM图(a); 煅烧后的FESEM图(b)、TEM图(c)、HRTEM图(d)和FFT图(e); 超长纳米线电池循环曲线(f)和对应库仑效率曲线(g)

Reprinted with permission from [62]

氧分级介孔纳米线增加了活性位点和氧气的传输通道, 克服了锂空气电池中氧气传输堵塞的问题, 大幅提高了其容量(图 7(j)). 在此基础上, 利用原位 TEM 技术, 结合配位场理论, 完善并有效地证明了尚不明确的锂空气电池催化剂反应机理<sup>[70]</sup>. 文献[71~75]中提到构筑多孔结构增加了氧气的传输通道, 改善了材料的电化学性能. 陈军课题组<sup>[75]</sup>在论述可充电锂空气电池多孔纳米催化剂时, 强调了空气电极多孔纳米催化剂的设计对提供氧气传输通道的重要性, 展望了新型高效还原/氧析出双功能阴极纳米催化剂的发展方向.

在 Li-S 电池上, 分级多孔结构也具有独特的优势. Wang 等人<sup>[76]</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 8375 mA/g 时, 容量仍可达到 267 mAh/g. 这种结构不仅增强了材料的电导率, 而且还减少多硫化物在电解液中的扩散.

### 3.3 分级异质纳米线构筑

前面提到钒氧化物超长分级纳米线和镧锶钴氧介孔分级纳米线的构筑从同质的角度出发, 利用分级结构在电化学储能器件中的优势. 相比于单一组分的纳米线结构材料, 异质结构材料可以产生异质协同效应, 发挥不同组分材料在纳米线电化学储能器件中的优势. Mai 等人<sup>[77]</sup>结合微乳液法和冷凝回流技术设计构筑了钼酸锰/钼酸钴(MnMoO<sub>4</sub>/CoMoO<sub>4</sub>)

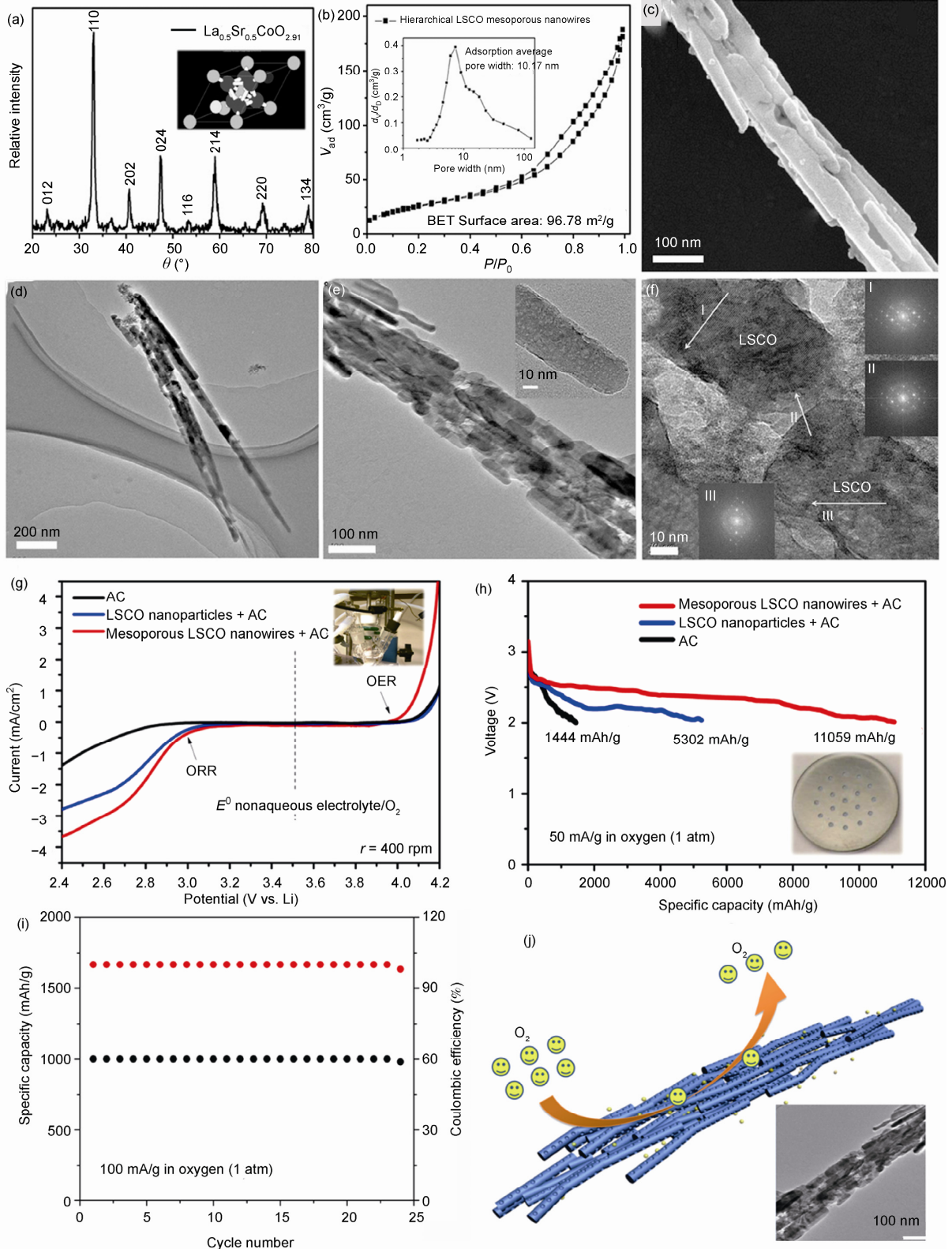


图 7 镧锶钴氧分级介孔纳米线

(a) 镧锶钴氧分级介孔纳米线 XRD 图; (b)  $N_2$  吸附脱附曲线; (c) SEM 图; (d)~(f) TEM 及选区 FFT 花样; (g) 极化曲线; (h) 放电曲线; (i) 限容量循环曲线; (j) 结构示意图机理图. Reprinted with permission from [7,70]

分级异质结构纳米线(图 8(a)~(e)), 并提出了取向搭接和自组装晶体生长机制的形成机理(图 8(i)). 作为超级电容器活性材料时, 该分级异质结构纳米线相对于分级异质构筑前, 比容量和能量密度提高了1个数量级, 1000次循环后容量保持率由78%提高到98%. 其优异的电化学性能主要归结以下方面: 这种分级

异质结构纳米线具有更高的比表面积, 从而提供了更多的活性位点; 其次, 相比于水热合成的  $\text{MnMoO}_4$  和  $\text{CoMoO}_4$  纳米短棒, 该结构减少了纳米材料的自团聚, 增加了活性材料与电解液的接触面积; 最后, 分级异质结构  $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$  纳米线提供了有利于超级电容器电化学反应的活性位点.

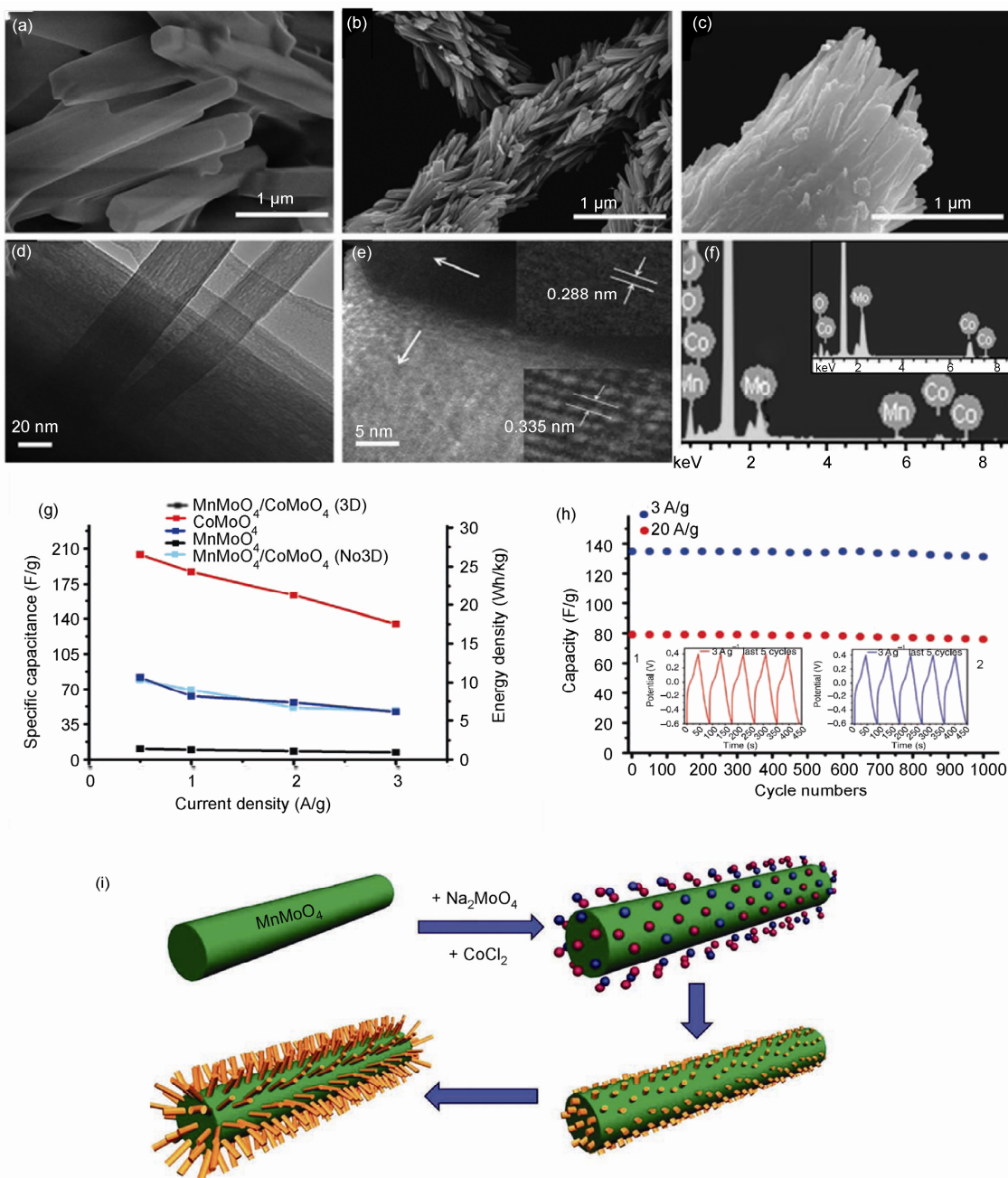


图8 钼酸锰/钼酸钴分级异质结构纳米线

(a) 钼酸锰纳米线的 SEM 图; (b),(c) 钼酸锰/钼酸钴的 SEM 图; (d),(e) 钼酸锰/钼酸钴的 TEM 图及结点处的 HRTEM 图; (f) 钼酸锰/钼酸钴的 EDS 图谱; (i) 形成机理图. Reprinted with permission from [77]

Zhou 等人<sup>[78]</sup>报道了一种新颖的树枝状结构的分级异质结构纳米材料, 即  $\text{SnO}_2$  纳米线作为主干,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒为分支, 这种独特的分级异质结构缓解了锂离子嵌入和脱出过程中体积的变化, 抑制了电极材料结构的破坏, 改善了材料的循环稳定性. 鉴于这种构筑的分级异质结构纳米线具有优异的电化学性能, 能够充分发挥相比于单一组分材料更好的优势, 因此, 在电化学储能器件领域有着广泛的应用前景.

### 3.4 自缓冲一维纳米杂化结构电极构筑

分级同质结构和分级异质结构设计构筑可以抑制电极在充放电过程中结构的劣化. 此外, Mai 等

人<sup>[79]</sup>通过采用不同表面活性剂协同作用, 设计构筑钒氧化物纳米卷自缓冲一维纳米杂化电极(图 9), 该自缓冲杂化纳米结构电极相对于纳米带电极, 缓解了电极材料在充放电过程中应力的变化导致的结构破坏, 改善了纳米线储能器件的循环稳定性. 相比于单一结构的纳米带, 在  $100 \text{ mA/g}$  下, 100 次容量保持率由 62% 提高到 85%, 而且显示出优异的倍率性能(图 9(d)), 在  $1000 \text{ mA/g}$  下, 该自缓冲杂化结构的材料能够快速响应应力变化, 1000 次循环后容量保持率仍可达 82%(图 9(e)). 该自缓冲结构的优势主要包括: (1) 纳米卷具有开放的边缘, 通过内层滑动提供更多体积膨胀的空间, 从而缓解了锂离子嵌入/脱出

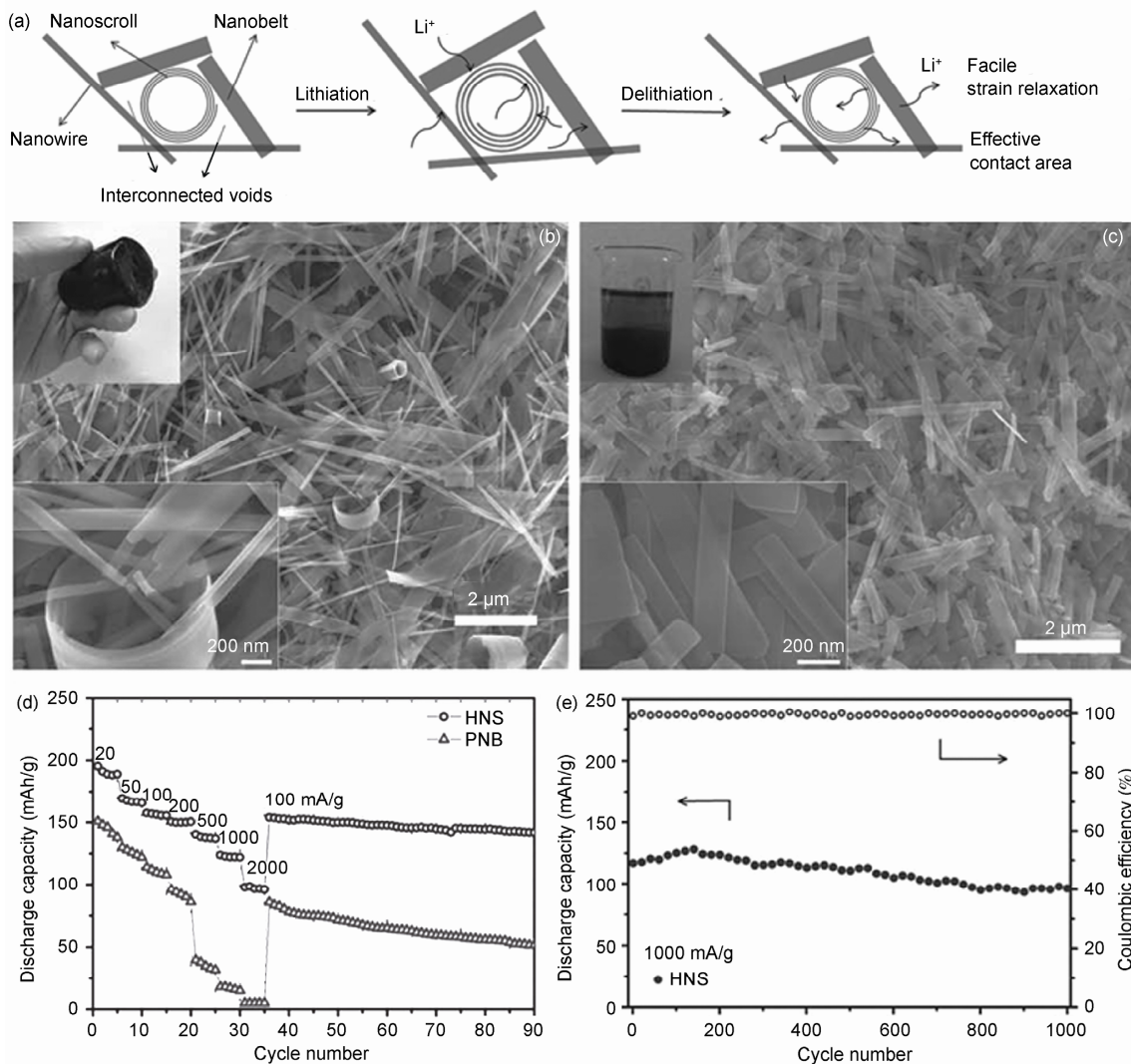


图 9  $\text{VO}_2(\text{B})$  杂化纳米线

(a)  $\text{VO}_2(\text{B})$  杂化纳米带充放电过程示意图; (b)  $\text{VO}_2(\text{B})$  杂化纳米带的 SEM 图; (c) 单一  $\text{VO}_2(\text{B})$  纳米带的 SEM 图; (d)  $\text{VO}_2(\text{B})$  杂化纳米带倍率性能图; (e)  $\text{VO}_2(\text{B})$  杂化纳米带循环性能图. Reprinted with permission from [79]

过程中体积膨胀对结构造成的破坏,提高了其结构稳定性;(2)纳米卷内部的孔道结构增加了与电解液接触面积,有效地提高了倍率性能;(3)该自缓冲杂化结构缩短了锂离子扩散的距离,提高了充放电速率,大大地提高了电池的使用寿命(图9(a)). Chen等人<sup>[80]</sup>亦报道了海绵状双壁碳纳米管支撑的 $V_2O_5$ 的杂化结构对发挥锂离子电池的性能有着重要的意义. Wu等人<sup>[81]</sup>通过静电纺丝合成了双壁的 $Si/SiO_x$ 核壳结构纳米管,由于电解液仅仅和 $SiO_x$ 壳接触,不能进入到内侧空间,从而在壳形成SEI膜,在充放电过程中该结构有效地缓解了应力的释放,确保了其化学稳定性.

#### 4 结论与展望

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.作为低成本、高功率和高能量密度的锂离子电池、超级电容器以及锂空气电池等电化学储能器件,将在移动电子设备、混合动力汽车、国家电网、太阳能、风电以及光伏电间隙能源的电量均衡等方面具有不可替代的作用.

本文通过阐述纳米线电化学储能器件容量衰减和电极材料本质的电导率降低,以及结构的变化之间的内在规律,提出了一系列电极材料性能优化的策略,如化学预嵌入、拓扑取代、取向有序化、分级纳米线和自缓冲一维纳米杂化电极构筑等,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、透明柔性储能器件、新型自驱动纳米系统等提供重要的指导.

#### 参考文献

- 1 Kempa T J, Day R W, Kim S-K, et al. Semiconductor nanowires: A platform for exploring limits and concepts for nano-enabled solar cells. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 719–733
- 2 Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1167–1176
- 3 Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M, et al. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2930–2946
- 4 Wang Z L, Wu W Z. Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro-nanosystems. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11700–11721
- 5 Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 2011, 334: 928–935
- 6 Lim J, Hippalgaonkar K, Andrews S C, et al. Quantifying surface roughness effects on phonon transport in silicon nanowires. *Nano Lett*, 2012, 12: 2475–2482
- 7 Zhao Y L, Xu L, Mai L Q, et al. Hierarchical mesoporous perovskite  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.91}$  nanowires with ultrahigh capacity for Li-air batteries. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 19569–19574
- 8 Xu L, Jiang Z, Qing Q, et al. Design and synthesis of diverse functional kinked nanowire structures for nanoelectronic bioprobes. *Nano Lett*, 2013, 13: 746–751
- 9 Lu W, Lieber C M. Nanoelectronics from the bottom up. *Nat Mater*, 2007, 6: 841–850
- 10 Hochbaum A I, Yang P D. Semiconductor nanowires for energy conversion. *Chem Rev*, 2010, 110: 527–546
- 11 Mai L Q, Yang F, Zhao Y L, et al. Molybdenum oxide nanowires: Synthesis & properties. *Mater Today*, 2011, 14: 346–353
- 12 Yoon W S, Chung K Y, Balasubramanian M, et al. Time-resolved XRD study on the thermal decomposition of nickel-based layered cathode materials for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2006, 163: 219–222
- 13 Key B, Bhattacharyya R, Morcrette M, et al. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9239–9249
- 14 Huang J Y, Zhong L, Wang C M, et al. *In situ* observation of the electrochemical lithiation of a single  $SnO_2$  nanowire electrode. *Science*, 2010, 330: 1515–1520
- 15 Wang C M, Xu W, Liu J, et al. *In situ* transmission electron microscopy observation of microstructure and phase evolution in a  $SnO_2$  nanowire during lithium intercalation. *Nano Lett*, 2011, 11: 1874–1880
- 16 Kushima A, Liu X H, Zhu G, et al. Leapfrog cracking and nanoamorphization of  $ZnO$  nanowires during in situ electrochemical lithiation. *Nano Lett*, 2011, 11: 4535–4541
- 17 Xiang J, Lu W, Hu Y J, et al. Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors. *Nature*, 2006, 441: 489–493

- 18 Cui Y, Zhong Z H, Wang D L, et al. High performance silicon nanowire field effect transistors. *Nano Lett*, 2003, 3: 149–152
- 19 Gao A, Lu N, Wang Y C, et al. Enhanced sensing of nucleic acids with silicon nanowire field effect transistor biosensors. *Nano Lett*, 2012, 12: 5262–5268
- 20 Mai L Q, Dong Y J, Xu L, et al. Single nanowire electrochemical devices. *Nano Lett*, 2010, 10: 4273–4278
- 21 Kundhikanjana W, Lai K J, Wang H L, et al. Hierarchy of electronic properties of chemically derived and pristine graphene probed by microwave imaging. *Nano Lett*, 2009, 9: 3762–3765
- 22 Tian B Z, Zheng X L, Kempa T J, et al. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 2007, 449: 885–889
- 23 Tian B Z, Kempa T J, Lieber C M. Single nanowire photovoltaics. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 16–24
- 24 Whittingham M S. The role of ternary phases in cathode reactions. *J Electrochem Soc*, 1976, 123: 315–320
- 25 Boukamp B A, Lesh G C, Huggins R A. All-solid lithium electrodes with mixed conductor matrix. *J Electrochem Soc*, 1981, 128: 725–729
- 26 Zavalij P Y, Whittingham M S. Structural chemistry of vanadium oxides with open frameworks. *Acta Cryst B*, 1999, 55: 627–663
- 27 Yang S Z, Wang L F, Tian X Z, et al. The piezotronic effect of zinc oxide nanowires studied by *in situ* TEM. *Adv Mater*, 2012, 24: 4676–4682
- 28 Xu Z, Bando Y, Liu L, et al. Electrical conductivity, chemistry, and bonding Alternations under craphene oxide to graphene transition as revealed by *in situ* TEM. *ACS Nano*, 2011, 6: 4401–4406
- 29 Mai L Q, Hu B, Chen W, et al. Lithiated MoO<sub>3</sub> nanobelts with greatly improved performance for lithium batteries. *Adv Mater*, 2007, 19: 3712–3716
- 30 Mai L Q, Xu L, Hu B, et al. Improved cycling stability of nanostructured electrode materials enabled by prelithiation. *J Mater Res*, 2010, 25: 1413–1420
- 31 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 ≤ x ≤ 1.6). *J Power Sources*, 1999, 81-82: 670–674
- 32 Mai L Q, Gao Y, Guan J G, et al. Formation and lithiation of ferroselite nanoflowers as high-energy Li-ion battery electrodes. *Int J Electrochem Sci*, 2009, 4: 755–761
- 33 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. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 693–697
- 34 Mendiboure A, Delmas C, Hagenmuller P. Electrochemical intercalation and deintercalation of Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> bronzes. *J Solid State Chem*, 1985, 57: 323–331
- 35 Caballero A, Hernan L, Morales J, et al. Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P2-Na<sub>0.6</sub>MnO<sub>2</sub> and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1142–1147
- 36 Ma X, Chen H, Ceder G. Electrochemical properties of monoclinic NaMnO<sub>2</sub>. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A1307–A1312
- 37 D'Arienzo M, Ruffo R, Scotti R, et al. Layered Na<sub>0.71</sub>CoO<sub>2</sub>: A powerful candidate for viable and high performance Na-batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 5945–5952
- 38 Berthelot R, Carlier D, Delmas C. Electrochemical investigation of the P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> phase diagram. *Nat Mater*, 2011, 10: 74–80
- 39 Guignard M, Didier C, Darriet J, et al. P2-Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> system as electrodes for batteries and electron correlated materials. *Nat Mater*, 2013, 12: 74–80
- 40 Mai L Q, Li H, Zhao Y L, et al. Fast ionic diffusion-enabled nanoflake electrode by spontaneous electrochemical pre-intercalation for high-performance supercapacitor. *Scient Rep*, 2013, 3: 1718
- 41 Zhao P, Wang D S, Lu J, et al. Synthesis of LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanorods and shape-dependent electrochemical performance. *J Mater Res*, 2011, 26: 424–429
- 42 Xu X, Luo Y Z, Mai L Q, et al. Topotactically synthesized ultralong LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanowire cathode materials for high-rate and long-life rechargeable lithium batteries. *NPG Asia Mater*, 2012, 4: e20
- 43 Souza D C S, Pralong V, Jacobson A J, et al. A reversible solid state crystalline transformation in a metal phosphide induced by redox chemistry. *Science*, 2002, 296: 2012–2015
- 44 Wang J F, Gudiksen M S, Duan X F, et al. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. *Science*, 2001, 293: 1455–1457
- 45 Tian B, Zheng X, Kempa T J, et al. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 2007, 449: 885–889
- 46 Son Y W, Cohen M L, Louie S G. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 2006, 444: 347–349
- 47 Wang Z L, Song J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 2006, 312: 242–246
- 48 Patolsky F, Timko B P, Yu G H, et al. Detection, stimulation and inhibition of neuronal signals with high-density nanowire transistor arrays. *Science*, 2006, 313: 1100–1104

- 49 Mai L Q, Gu Y H, Han C H, et al. Orientated langmuir-blodgett assembly of VO<sub>2</sub> nanowires. *Nano Lett*, 2009, 9: 826–830
- 50 Islam M S, Driscoll D J, Fisher C A J, et al. Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO<sub>4</sub> olivine-type battery material. *Chem Mater*, 2005, 17: 5085–5092
- 51 Morgan D, Van der Ven A, Ceder G. Li conductivity in Li<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub> (M=Mn, Fe, Co, Ni) olivine materials. *Electrochem Solid State Lett*, 2004, 7: A30–A32
- 52 Chen G Y, Song X Y, Richardson T J. Electron microscopy study of the LiFePO<sub>4</sub> to FePO<sub>4</sub> phase transition. *Electrochem Solid State Lett*, 2006, 9: A295–A298
- 53 Wang Y, Zhang H J, Lim W X, et al. Designed strategy to fabricate a patterned V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanobelt array as a superior electrode for Li-ion batteries. *J Mater Chem*, 2011, 21: 2362–2368
- 54 Meduri P, Clark E, Kim J H, et al. MoO<sub>3-x</sub> nanowire arrays as stable and high-capacity anodes for lithium ion batteries. *Nano Lett*, 2012, 12: 1784–1788
- 55 Shen L F, Uchaker E, Zhang X G, et al. Hydrogenated Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanowire arrays for high rate lithium ion batteries. *Adv Mater*, 2012, 24: 6502–6506
- 56 Liu R, Duay J, Lee S B, et al. Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage. *Chem Commun*, 2011, 47: 1384–1404
- 57 Liu X H, Lin Y J, Zhou S, et al. Complex nanostructures: Synthesis and energetic applications. *Energies*, 2010, 3: 285–300
- 58 Cheng C W, Fan H J. Branched nanowires: Synthesis and energy applications. *Nano Today*, 2012, 7: 327–343
- 59 Li H B, Kanaras A G, Manna L. Colloidal branched semiconductor nanocrystals: State of the art and perspectives. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1387–1396
- 60 Poulos T L, Li H Y. Structural basis for isoform-selective inhibition in nitric oxide synthase. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 390–398
- 61 索凌冈, 吴兴隆, 胡勇胜, 等. 锂离子电池用具有分级三维离子电子混合导电网络结构的纳微复合电极材料. *物理*, 2011, 40: 643–647
- 62 Mai L Q, Xu L, Han C H, et al. Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries. *Nano Lett*, 2010, 10: 4750–4755
- 63 Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, et al. Electrocatalytic measurement methodology of oxide catalysts using a thin-film rotating disk electrode. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: B1263–B1268
- 64 Deng J, Zhang L, Dai H, et al. Single-crystalline La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> nanowires/nanorods derived hydrothermally without the use of a template: Catalysts highly active for toluene complete oxidation. *Catal Lett*, 2008, 123: 294–300
- 65 Donner W, Chen C L, Liu M, et al. Epitaxial strain-induced chemical ordering in La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> films on SrTiO<sub>3</sub>. *Chem Mater*, 2011, 23: 984–988
- 66 Li W W, Hu Z G, Li Y W, et al. Growth, microstructure, and infrared-ultraviolet optical conductivity of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> nanocrystalline films on silicon substrates by pulsed laser deposition. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 896–902
- 67 Liu W, Wang S, Chen Y, et al. La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> nanotubes sensor for room temperature detection of ammonia. *Sens Actuators Actuators B*, 2008, 134: 62–65
- 68 Yu H C, Fung K Z, Guo T C, et al. Syntheses of perovskite oxides nanoparticles La<sub>1-δ</sub>Sr<sub>δ</sub>MO<sub>3-δ</sub> (M = Co and Cu) as anode electrocatalyst for direct methanolfuel cell. *Electrochim Acta*, 2004, 50: 811–816
- 69 Wang Y, Fan H J. Improved thermoelectric properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> nanowires. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 13947–13953
- 70 Shi C W, Feng J G, Huang L. Reaction mechanism characterization of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>2.91</sub> electrocatalyst for rechargeable li-air battery. *Int J Electrochem Sci*, 2013, 8: 8924–8930
- 71 Xiao J, Wang D H, Xu W, et al. Optimization of air electrode for Li/air batteries. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: A487–A492
- 72 Mirzaeian M, Hall P J. Preparation of controlled porosity carbon aerogels forenergy storage in rechargeable lithium oxygen batteries. *Electrochim Acta*, 2009, 28: 7444–7451
- 73 Wu Z X, Lv Y Y, Xia Y Y, et al. Ordered mesoporous platinum@graphitic carbon embedded nanophase as a highly active, stable, and methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalyst. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2236–2245
- 74 Zhou L, Zhao D Y, Lou X W. Double-shelled CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow microcubes as high capacity anodes for lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2012, 24: 745–748
- 75 程方益, 陈军. 可充锂空气电池多孔纳米催化剂. *化学学报*, 2013, 71: 473–477
- 76 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. *Electrochim Acta*, 2013, 97: 238–243
- 77 Mai L Q, Yang F, Zhao Y L, et al. Hierarchical MnMoO<sub>4</sub>/CoMoO<sub>4</sub> heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance. *Nat Commun*, 2011, 2: 381
- 78 Zhou W W, Cheng C W, Liu J P. Epitaxial growth of branched α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> nano-heterostructures with improved lithium-ion battery performance. *Adv Fun Mater*, 2011, 21: 2439–2445

- 79 Mai L Q, Wei Q L, An Q Y, et al. Nanoscroll buffered hybrid nanostructural VO<sub>2</sub>(B) cathodes for high-rate and long-life lithium storage. *Adv Mater*, 2013, 25: 2969–2973
- 80 Chen X Y, Zhu H L, Chen Y C, et al. MWCNT/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> core/shell sponge for high areal capacity and power density Li-ion cathodes. *ACS Nano*, 2012, 6: 7948–7955
- 81 Wu H, Chan G, Choi J W, et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 310–315

## Nanowire device for electrochemical energy storage

MAI LiQiang, CHEN DanDan, ZHAO KangNing, CHEN ShiYu, WEI QiuLong & CHEN Wei

*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, WUT-Harvard Joint Nano Key Laboratory, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*

Reducing capacity fading, increasing energy density and improving rate capability are the worldwide challenges in the development of electrochemical energy storage devices. Developing novel high-performance nanomaterials and devices is one of the effective solutions to overcome the challenges and explore the next-generation power batteries with high power density, high energy density and excellent cycling performance. Compared with bulk materials, nanowire electrode materials have more advantages in the assembly and *in situ* characterization of electrochemical devices for energy storage since unique anisotropy, fast axial electron transport and radial ion diffusion. Based on the new advance in this field and Mai group's work, we review that the single nanowire solid-state electrochemical device is designed and assembled, revealing the intrinsic principles of capacity fading with the decreasing of conductivity and deterioration of the structure through *in situ* characterization. Following the above discovery, chemical pre-intercalation and topotactical substitution as well as orderly oriented assembly are provided to improve the conductivity of the electrode materials, cycling stability and rate performance of the electrochemical devices by optimizing the intrinsic transport properties of the electrodes. In addition, hierarchical structure and one-dimensional buffer-effect hybrid structure are designed and constructed, which increase the specific surface area, active sites and minimized the structure degradation of nanowire during cycles, resulting in the enhancement of energy density, power density and lifespan. The above results lay a foundation for the development and applications of large-scale energy storage device and microdevices and even nanodevices.

**nanowire, energy storage device, intrinsic property optimization, complex structure assembly, *in situ* characterization**

doi: 10.1360/972013-757