

一维纳米储能材料的合成与应用

张 泓, 徐浩然, 韩春华, 徐 林, 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 430070)

摘 要:近年来的能源危机和环境污染问题加速了储能领域的快速发展。一维纳米材料,尤其是纳米线材料所具有的高长径比特点使其具有独特的电子离子输运性质,在储能领域的应用中具有极大的潜能。本文以本课题组在纳米线储能材料与器件领域的研究成果为基础,结合国内外同行的前沿研究进展,从纳米线材料的结构设计与合成、纳米线材料在电池中的应用和纳米线微纳器件 3 个方面进行综述。最后,对于未来进一步探索和发展基于纳米线的电化学储能材料与器件的前景进行展望。

关键词: 纳米线; 结构构筑; 储能电池; 微纳器件

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2228-26

网络出版时间: 2023-07-28



Synthesis and Application of One-Dimensional Nanomaterials for Energy Storage

ZHANG Hong, XU Haoran, HAN Chunhua, XU Lin, MAI Liqiang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In recent years, energy crisis and environmental pollution problem have accelerated the rapid development of energy storage field. One-dimensional nanomaterials, especially nanowire materials possess unique electron and ion transport properties due to their high length-diameter ratio, which are promising in the application of energy storage devices. In this review, the research progress of nanowire materials based on the research achievements of our group and the cutting-edge research progress in China and abroad will be summarized from three aspects, including the structural design and synthesis of nanowire materials, the application of nanowire materials in batteries and nanowire micro- and nano-devices. Finally, an outlook on the future exploration and development of electrochemical energy storage materials and devices based on nanowires will be offered as a conclusion.

Keywords: nanowires; structure construction; energy storage batteries; micro-nano devices

在 21 世纪,中国的社会经济不断发展和人口不断增加的背景下,能源是人类面临的一个重大挑战。煤、石油、天然气等常规矿物能源不仅具有不可再生性,而且在利用时还会排放出许多 CO_2 ,造成诸如全球变暖等一系列环境问题。因此,当前对于清洁能源的需求日益增加,绿色低碳发展已经成为了世界经济的方向和趋势,也是产业和科技竞争的重要领域^[1]。为了应对全球气候变化和国家“双

碳”目标的实现,迫切需要发展可再生能源,发展高效、环保的储能体系。在所有的储能技术中,电化学储能以其效率高、循环寿命长、成本低、使用方式安全、受地域限制小、可持续发展等优点,已经展现出了极大的发展潜力,它已经成为了储能领域最主要的组成部分^[2]。

一维纳米材料具有独特的形状依赖的物理化学性质,被认为是极具潜力的纳米技术材料。一维纳

收稿日期: 2023-03-21。 修订日期: 2023-06-17。

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFA0715000)资助。

第一作者: 张 泓(1995—),男,博士研究生。

通信作者: 徐 林(1986—),男,博士,研究员;

麦立强(1975—),男,博士,教授。

Received date: 2023-03-21. Revised date: 2023-06-17.

First author: ZHANG Hong (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: Hongzhang@whut.edu.cn

Correspondent author: XU Lin (1986—), male, Ph.D., Professor;

MAI Liqiang (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: linxu@whut.edu.cn; mlq518@whut.edu.cn

米材料可以根据形状进行分类,如纳米棒、纳米管、纳米线和自组装纳米链等。其中,一维纳米线材料不仅具有纳米材料所具有的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应及宏观量子隧道效应,还由于其径向和轴向不同的尺度能连接宏观和微观范畴^[3]。因其不同于块体材料,不仅在光学、生物学、纳电子和能源转换等领域有着广泛的应用,而且在储能领域有着重要的意义和巨大的应用前景^[4-6]。纳米线材料在储能领域的应用中主要具有以下优势:可提供连续的轴向电子传输路径和较短的径向离子扩散路径,应用于电极材料时可提供更好的倍率性能;较大的比表面积可提供更大的电极材料/电解质(固/液或固/固)接触界面可缩短充放电的时间;纳米线材料在充放电过程中能适应体积变化以抑制机械性能劣化,具有循环稳定性;纳米线材料可作为载体构建多元化的电极结构从而发挥各组分优势;纳米线材料可原位生长在基底上作为骨架复合其他材料构筑含有多级序构的复合型电极/电解质;纳米线材料微米尺度的径向和纳米尺度的轴向的几何特征使其易于制成单根纳米线电化学器件,并用于原位表征^[7]。基于纳米线材料的特殊结构,在储能领域中应用时能克服传统材料存在的问题,进而提升储能器件的使用寿命和稳定性。因此,发展新型纳米线电化学储能材料与器件已经成为新一代移动设备、新能源汽车等领域的研究热点。开发新型高效、低成本、绿色化的纳米线储能材料和器件对实现新能源发展战略具有重大的理论与实际意义。基于纳米线材料在储能领域的应用优势,各种各样的纳米线被合成出来并应用于各式各样的储能器件中。不同合成方法所制备的不同结构和形貌的纳米线对其储能性能也具有影响。

本文主要从一维纳米线材料的结构设计与合成、纳米线材料在电池中的应用和纳米线微纳器件 3 个方面进行综述,重点介绍了纳米线的合成与性能提升策略、纳米线在电极材料及固体电解质中的应用以及单根纳米线的组装及原位监测技术。最后,对纳米线电化学储能材料与器件的研究方向进行展望。

1 纳米线材料结构设计与合成

纳米线的形貌是取决于其合成工艺,这一直是纳米科学领域的研究内容。纳米线的生长需要在分子原子水平进行单一方向的调控与设计,根据材料的各向异性进行优势晶面的调控生长或者人为诱导

强制定向生长从而获得在某一方向的优势生长并抑制其他方向的生长。合成纳米线的常规方法包括水热/溶剂热法^[8]、溶胶凝胶法^[9]、共沉淀法^[10]、超声喷雾热解法^[11]、静电纺丝法^[12-13]、高温固相法^[14]、化学气相沉积法^[15]和物理气相沉积法^[16]等。除了经典的化学合成方法之外,近些年绿色化学的兴起和学科交叉研究的推进也带动了生物法合成纳米线的研究。随着合成科学的不断进步,纳米线的形貌可控性与均一性不断提升,除了常规纳米线之外,各种形貌的复杂纳米线的设计与合成层出不穷,大大地提升了纳米线的性能及应用。

1.1 多孔纳米线

多孔纳米线相比于常规纳米线具有更大的比表面积,因此应用于电化学储能领域时,可以提供更大的比表面积,使电解液与活性材料充分接触。多孔纳米线通常通过模板法和自组装法来实现。

模板法是以容易控制的、廉价的、具有纳米形态和结构的材料为模板,采用物理或化学的方式,将其沉积在模板的孔隙中,并借助空间限域和定向诱导作用,来实现对产物形态和结构的调控。利用空间限域作用和或定向诱导作用来对纳米线的大小、形貌和结构等进行调控。Li 等^[17]采用多孔膜和聚合物小球作为模板,将 2 段孔径不同的多孔膜进行平行堆叠,再将聚合物小球(如聚苯乙烯)滤入上层膜并除去下层膜,随后将所得复合结构作为电沉积极,使前驱体渗透到膜-球复合结构中,溶解膜-球后即可得到如图 1a 所示的多孔金纳米线。相似地,图 1b 展示了 Bechelany 等^[18]以 PC 膜和聚苯乙烯球为模板亦能得到多孔的 Co 纳米线。自组装法是通过基团间的静电作用、共价键和氢键等作用力将基本单元自发且可逆地序构。通过这种方法也可获得多孔纳米线。如 Yuan 等^[19]对纳米 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒进行自组装,成功合成出多孔 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线;Chen 等^[20]通过自组装法合成了 TiO_2 包覆的多孔 Si 纳米线等。这种方法简单易行,具有普适性,在多孔纳米线中得到了广泛的应用。Yu 等^[21]通过 $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 的吸附作用在酚醛树脂纳米棒上原位组装生长 Zn/Co-ZIF,随后碳化获得具有微孔结构的 Co 单原子锚定的氮掺杂碳纳米棒。将其作为阴极组装锌空气电池。在电流密度为 $120.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时实现了 $76.76 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率密度。放电比容量和能量密度分别高达 $726 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $893 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。另外,准固态锌空气电池在电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时其比容量达到 $796 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,能量密度更是达到约

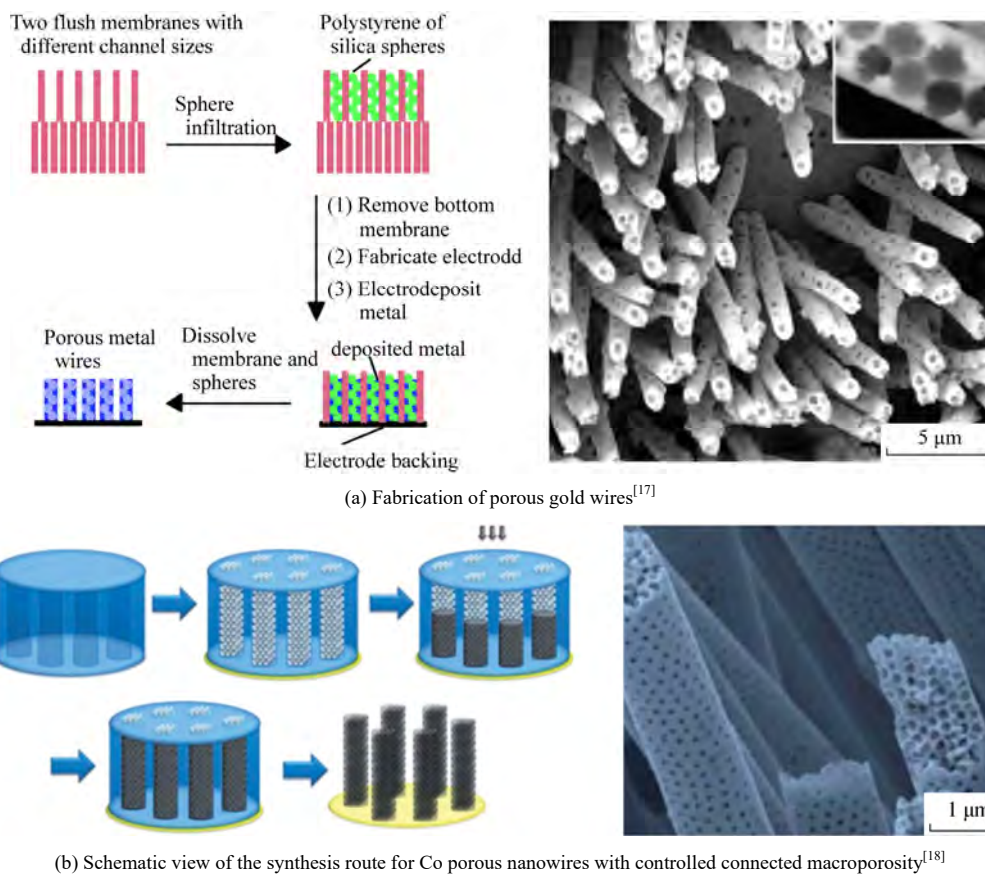


图 1 多孔金纳米线和多孔钴纳米线的合成示意图和 SEM 照片
Fig. 1 Schematic diagram and SEM images of porous gold wires and Co p-NWs

$963 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。所组装的锌空气电池器件可以驱动玩具车和给手机充电。

1.2 中空纳米线

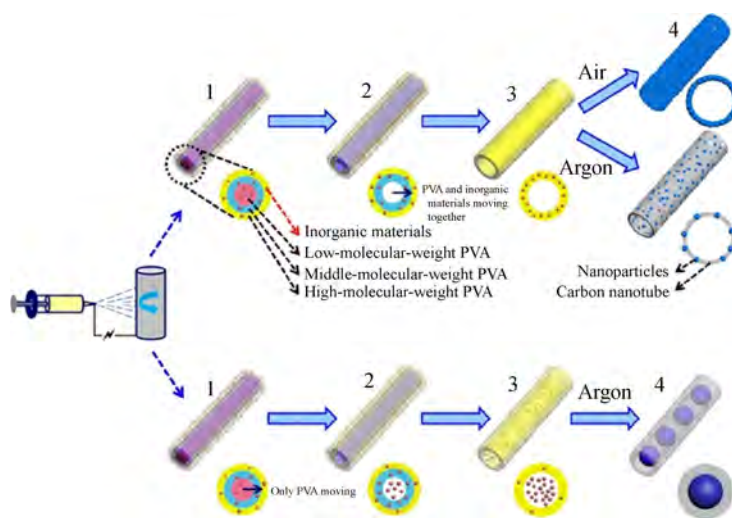
中空纳米线相比于常规纳米线亦具有大的比表面积，并能暴露更多的活性位点，在储能领域被广泛应用。经典的中空纳米线的合成方法包括水热/溶剂热法、模板法以及梯度静电纺丝法等。

水热/溶剂热法是一种通过在密闭容器中以水/有机溶剂为反应介质，在高温高压的条件下，通过溶解再结晶过程来制备材料的方法。这种方法因具有操作简单、结晶良好的特点而被广泛应用于纳米线的制备。调控反应温度和反应物料比例，或通过合成过程中的类似还原反应等手段可以形成中空结构。Jiang 等^[22]以 Co/Ni 作为催化剂，在 350°C 条件下，通过苯热法催化金属钾还原六氯苯，成功制备出多壁中空纳米线。Yan 等^[23]将苯胺、钒溶液与还原氧化石墨烯混合，通过控制水热条件得到了半中空的双连续石墨烯卷曲形 V_3O_7 纳米线，其长度可达到 $30 \mu\text{m}$ 以上。通过使材料在模板上生长随后去除模板的模板法也能合成出均一的中空纳米线。Caruso 等^[24]以静电纺丝法得到的高分子纤维作为模

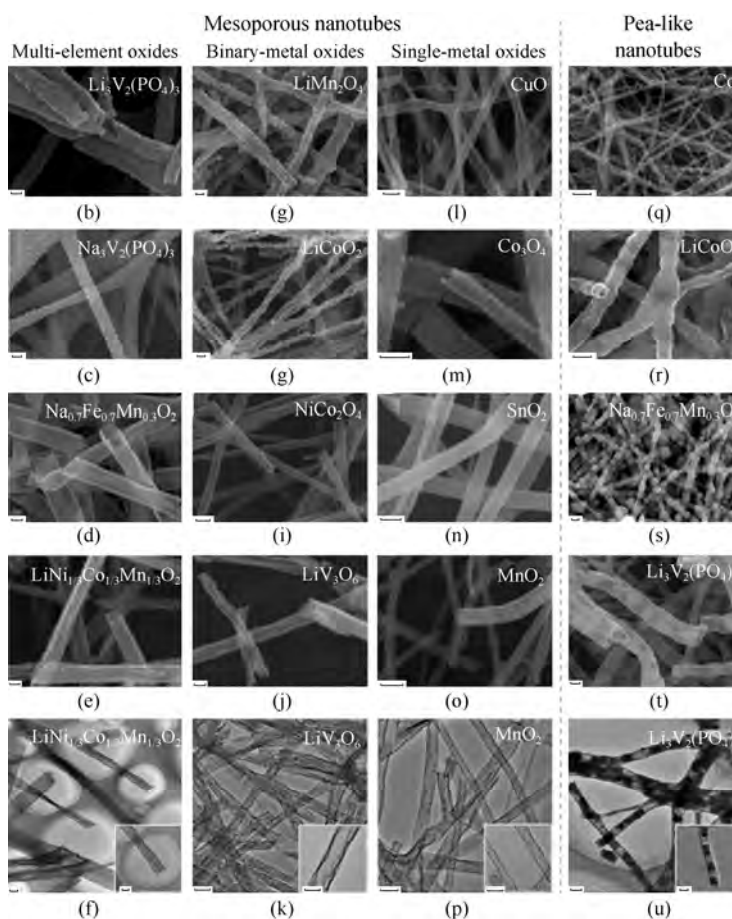
板，在其表面包覆一层无定形 TiO_2 ，通过热处理移除高分子模板得到了中空结构的 TiO_2 纳米线，该工作作为经典案例为中空纳米线的合成提供了重要借鉴。静电纺丝法是将带电荷的聚合物熔体或者溶液在高压静电场作用下，从喷丝口喷出，形成稳定的细流，经过加速、拉伸、劈裂、固化或者溶剂挥发等过程，最终形成纤维状物质。静电纺丝法通过前驱体调控和煅烧机制的调控就可以应用于制备复杂纳米线结构。Niu 等^[25]基于同时使用 3 种不同分子量的聚合物水溶液(如 PVA、PVP 等)作为前驱体，通过不同分子量聚合物的物理化学性质差异，使其在静电力的驱动下到达接收板后在单根纳米线中呈同轴分布，结合烧结工艺开辟了一种独特的梯度静电纺丝法以合成中空纳米线(图 2a)。通过该方法，可制备多种单壁无机纳米管结构，包括单金属氧化物(CuO 、 Co_3O_4 、 SnO_2 和 MnO_2 等)、双金属磷酸盐[$\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$]，双金属氧化物(LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 NiCo_2O_4 和 LiV_3O_8)、多金属氧化物($\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)的简单中空纳米管结构，说明该方法具有良好的普适性(图 2b~图 2u)。通过快

速退火炉煅烧, 进一步合成了内部由零维颗粒状单质或化合物进行修饰的豌豆状纳米管结构。通过改进烧结工艺, 在以上合成的基础上, 利用不同分子

量 PVA 热稳定性的显著差异可在特定温度下合成管中线纳米管、管中管纳米管以及多壁纳米管结构的复杂中空纳米线。



(a) Schematics of the gradient electrospinning and controlled pyrolysis method



(b-p) SEM and TEM images of multi-element oxides, binary-metal oxides, and single-metal oxides mesoporous nanotubes, respectively, scale bars, 100 nm, (q-u) SEM and TEM images of pea-like nanotubes from different species with scale bars at 200 nm, The scale bars for the inset TEM images (f, k, p, u) are 100 nm

图 2 梯度静电纺丝及控制热解法合成的中空纳米管的示意图及其扫描/透射电子显微镜照片^[25]

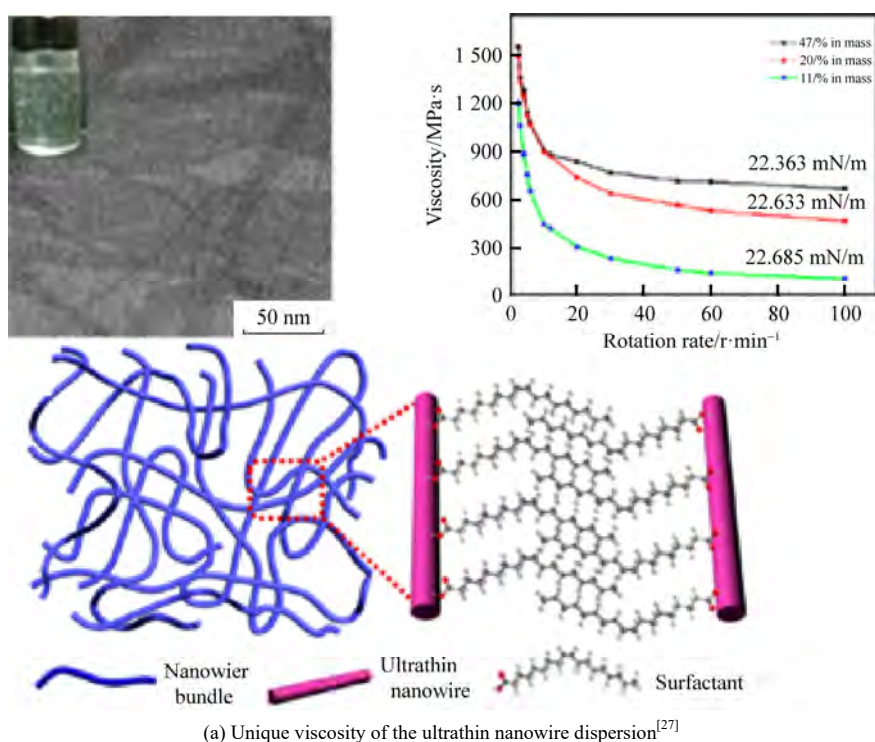
Fig. 2 Schematic diagram and SEM/TEM images of nanotubes obtained from gradient electrospinning and controlled pyrolysis method^[25]

1.3 亚纳米线

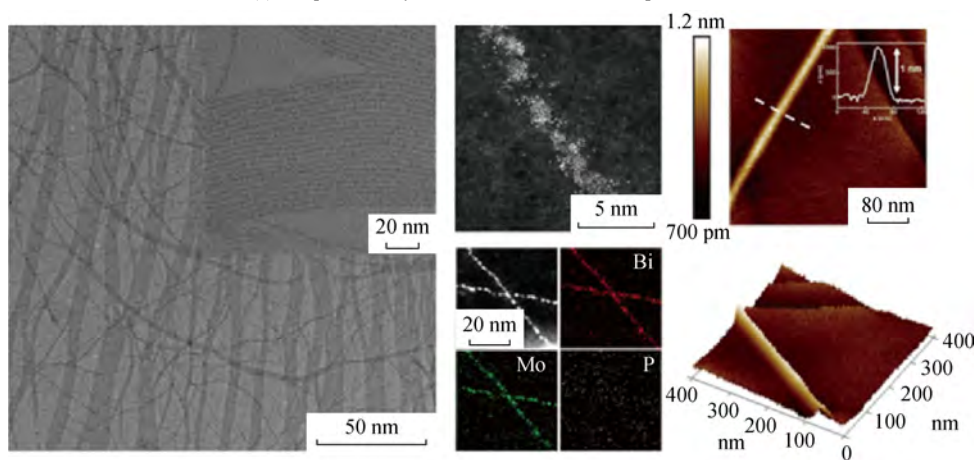
亚纳米线是定义为直径小于 1 nm 的纳米线, 相比于常规纳米线, 亚纳米线显示出超高的比表面积和接近 100% 的表面原子比例, 大大增强了其与外场的相互作用。其最重要的特征是具有类高分子特性。因其尺寸上与线性高分子接近, 被视为可以打破无机材料与高分子材料之间壁垒的一个切入点, 对功能亚纳米线材料进行合理的组装与加工将为微纳器件的构筑和无机纳米材料的应用带来巨大的机遇^[26]。

亚纳米线主要通过水热/溶剂热法合成, 其形成策略有良溶剂–不良溶剂体系^[27]和团簇–晶核共组

装策略^[28]。所合成的亚纳米线都具有类似聚合物的流变学性质, 并且可在一定的条件下 2 次组装 (图 3a)。在构建亚纳米线时, 如何有效地调控早期形成的小尺寸粒子之间的弱相互作用是十分重要的。在良溶剂–不良溶剂体系中, 良溶剂为纳米晶生长提供良好的环境, 不良溶剂可以提高体系的过饱和度, 加速爆发成核, 从而可以有效地控制初期形成粒子的尺寸, 同时加强粒子间的相互作用, 促进连接形成亚纳米级结构。团簇–晶核共组策略则是引入多酸团簇(POMs)作为一种具有明确结构的亚纳米富氧团簇, 干预无机材料的成核过程, 将无机晶核尺寸限制在亚纳米尺度。在该策略中多



(a) Unique viscosity of the ultrathin nanowire dispersion^[27]



(b) Characterization of the Bi₂O₃ sub-nanowires

图 3 亚纳米线的形貌及流变学行为

Fig. 3 Morphology and rheological behavior of sub-nanowires

酸团簇和无机晶核的尺寸对形貌起到至关重要的作用,而元素的种类则可忽略不计,因此可合成多种金属氧化物亚纳米线。此外,POMs 的富氧表面有助于其与金属阳离子相互作用,在共价或非共价相互作用驱动下,POMs 可作为多种金属氧化物的载体和连接剂,有利于各组装基元定向连接成亚纳米线。

Zhang 等^[29]报道了多种不相容金属氧化物通过 POMs 团簇辅助实现可控结合,获得了广泛的具有高度有序结构的亚纳米线。其中金属氧化物和 POM 的种类可以灵活地调节。这些亚纳米线可作为钠离子电池正极材料。受益于熵的调节作用,这些多金属氧化物纳米线在钠离子电池中随着金属氧化物种类的逐步增加而显示出更好的电化学性能。其中 CoZnCuNiFeZrCeO_x 纳米线即使在 10 C 条件下进行了 5 000 次循环,其容量保持率仍高达 92%,说明其在快速放电/充电情况下具有良好稳定性。此外,Liu 等^[30]还合成了一种 Bi₂O₃-POMs 亚纳米线(图 3b),并利用其制备了超顺排的薄膜作为锂硫电池中间层,该薄膜能有效抑制多硫化锂的穿梭,从本质上促进多硫化锂氧化还原动力学,并对锂负极起到保护作用,以 Bi₂O₃-POMs 亚纳米线膜作为中间层的锂硫电池在 850 次循环中表现出超低的容量衰减率,每循环一圈仅有 0.013% 的容量衰减。

1.4 异质纳米线

异质纳米线是由不同材料相互接触而形成,不仅具有不同组分的优势,其异质界面处特殊的物理化学性质,能起到增强和协同作用,使其整体性能优于单一组分。异质纳米线的合成通常需要 2 次反应以实现多种材料的异质结合。Mai 等^[31]以微乳液法首先合成了 MnMoO₄ 纳米线作为纳米线骨架,随后再利用冷凝回流法使 CoMoO₄ 通过自组装生长在 MnMoO₄ 纳米线表面。实验结果表明 MnMoO₄/CoMoO₄ 异质纳米线电极在电流密度为 0.5、1.0、2.0、3.0 A·g⁻¹ 条件下,容量达到了 204.1、187.1、163.4 和 134.7 F·g⁻¹,在 1 000 次循环后容量保持率仍然有 98%,所展现出的容量和能量密度相较于 MnMoO₄ 和 CoMoO₄ 一维纳米线提高了 1 个数量级。此外,Mai 等^[32]还通过苯胺在 β-AgVO₃ 纳米线表面同时进行原位聚合及界面氧化还原反应,将聚苯胺包覆在 AgVO₃ 表面的同时形成了 Ag_xVO_(2.5+0.5x) (x<1) 中间层。这种独特的 3 层结构使得该纳米线比单一的 β-AgVO₃ 纳米线具有更高电流密度以及更低的电荷转移电阻,实现容量和循环稳定性的大幅度提升。

1.5 分级纳米线

分级纳米线是由不同分级的纳米基元组装而成的纳米线,通过不同分级的基元引入,所组装的纳米线具有尺寸可控性、径向电子输运等特征并且兼具分级基元独有的性质。相较于单级纳米线,展现出更大的比表面积、活性位点以及电解液渗透能力,在储能领域中更具优势。Mai 等^[33]采用静电纺丝和热处理,通过直径为 50 nm、长度为 100 nm 的 V₂O₅ 短棒在一维方向分级组装排布,构筑了超长的“线中棒”分级结构钒氧化物纳米线。如图 4a 所示,该分级纳米线相比于无序纳米棒减少了粒子的团聚,增大了纳米线与电解液的有效接触,并且缓解了充放电过程中的应力变化,在电化学测试中展现出更好的循环稳定性,并且在 1.75~4.00 V 的电压区间展现出 390 mA·h·g⁻¹ 的高比容量。此外,Zhao 等^[34]还利用多步微乳液法,将分支纳米短棒的钙钛矿型镧锶钴氧(La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.91}, LSCO)搭接形成直径为 150 nm、长度约为几微米的分级纳米线(图 4b),该分级结构内部形成了大量连续堆积孔道,具有超高的比表面积(97 m²·g⁻¹)。将其作为催化剂组装而成的锂空气电池,放电容量达到了 11 000 mA·h·g⁻¹ 以上,与 LSCO 纳米颗粒组装的锂空气电池相比,容量提高了 1 个数量级,结合原位 TEM 技术和配位场理论,对催化剂的反应机理进行了有效证明。

综上所述,随着纳米线材料的制备方式多样化,纳米线材料的结构也从简单到复杂。本节从形貌控制入手,结合当前纳米线材料的研究进展,选择性地列举了典型的研究工作来简要描述纳米线的制备方法、形貌和相应的表征。表 1 总结了不同类型的复杂纳米线的常见合成方法与生长机理,并展示其各自的优缺点和影响因素。

2 纳米线储能电池材料

电池作为一种重要的储能装置,当前已经得到了广泛的研究与应用。常见的电池通常由正极、负极和电解质构成。其中,锂离子电池已经在手机、电动车和家用电器等领域得到了广泛的应用。电极(正极和负极)材料、电解质(尤其是固态电解质)和隔膜的性能优劣直接决定着电池的容量和寿命等关键参数。纳米线的结构设计与合成为储能电池材料打开了新的大门,其最大的应用优势在于可以让载流子的运动路径更短,迁移和传输更快,这大大提升电化学反应速率,从而使电池快速充放电能力得到质的飞跃。

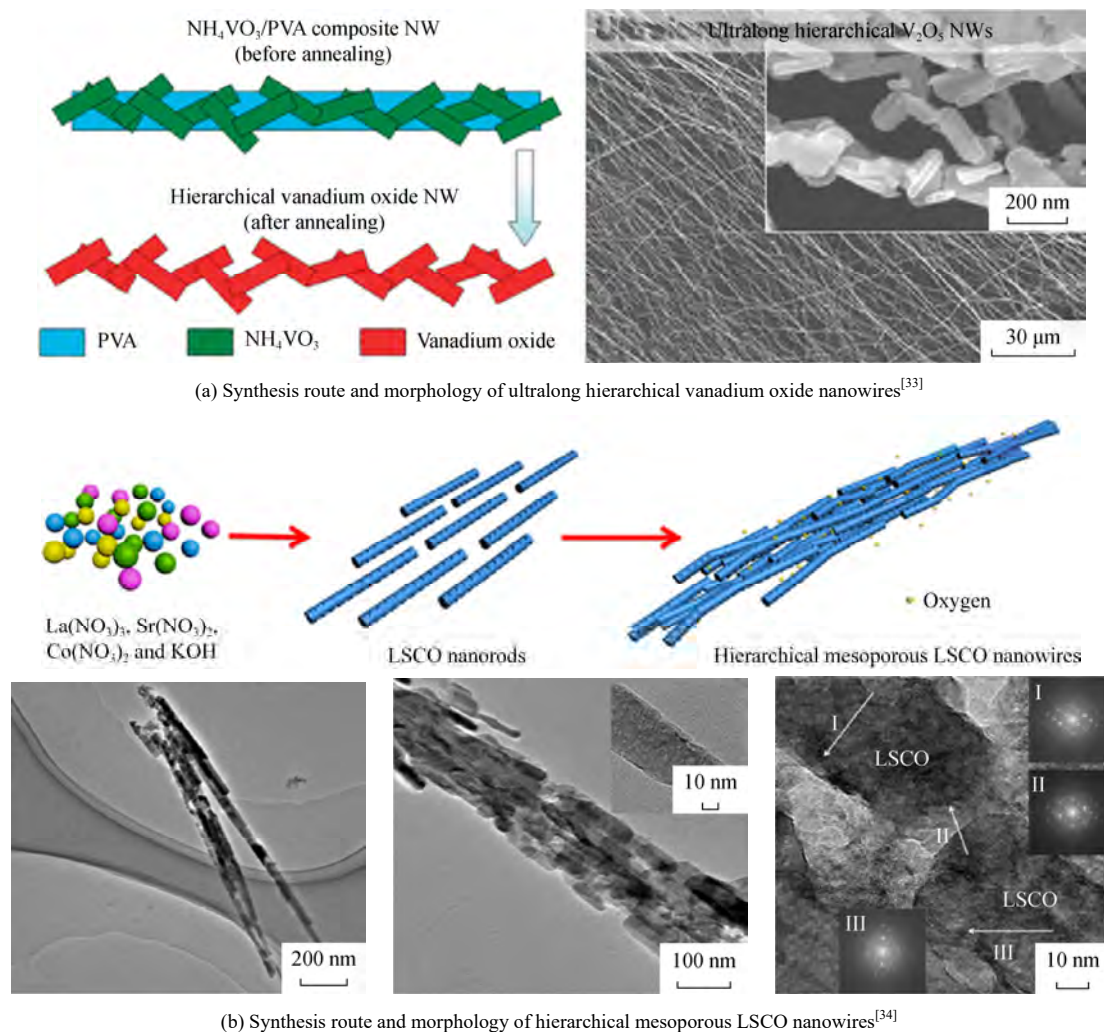


图4 分级纳米线的合成过程和形貌

Fig. 4 Synthesis route and morphology of hierarchical nanowires

2.1 纳米线电极材料研究进展

纳米线材料见于电极材料的报道源自本世纪初, 2000 年, Li^[35]制备了 SnO₂ 纳米线作为锂离子电池的负极材料, 相较于薄膜负极, 纳米线电极在比容量、循环性能和倍率性能上均有显著提高, 在 8 C 的高倍率下比容量仍超过 700 mA·h·g⁻¹。该工作拉开了纳米线应用于储能电池电极材料的序幕。在 21 世纪的前 10 年, 纳米线储能电池材料的发展较为缓慢。2007 年, Mai 等^[36]通过二次水热技术对 MoO₃ 纳米线预锂化, 使其在形貌结构不变的前提下, 电导率提升了 2 个数量级, 循环性能大幅度提升, 这种预锂化策略优化了纳米线材料的电化学性能, 为后续的工作指明了方向。2008 年, 美国斯坦福大学 Chan 等^[37]发现 Si 纳米线相较于常规的薄膜和颗粒, 更具应力释放能力, 能大大缓解由于循环中体积膨胀收缩而带来的结构破坏和粉化, 将其作为锂离子电池负极材料,

其循环性能大大提升。研究表明, 对于转化型和合金化型的负极材料, 纳米线形貌是具有缓解体积膨胀, 提升循环稳定性的特征, 是获得高容量负极材料的可靠策略, 这一工作为纳米线负极材料的研究奠定了基础。2010 年, 纳米线作为储能电池正极材料开始被报道, 韩国先进科学技术研究院 Lee 等^[38]研究了一种直径仅为 10 nm 左右的超细 LiMn₂O₄ 纳米线作为锂离子正极材料, 在 150 C 的超高倍率下, 仍能保持 78 mA·h·g⁻¹ 的比容量, 并且能稳定循环。这一工作为纳米线正极材料在提升电池的倍率性能及快速充放电方面应用提供了可能。在 2010 年之后, 纳米线在电化学储能中更多地被应用。2011 年, 美国西北太平洋国家实验室 Cao 等^[39]通过合成单晶 Na₄Mn₉O₁₈ 纳米线作为钠离子电池正极材料, 缓解了钠离子电池中离子扩散慢、电极结构破坏严重等问题, 实现了 1 000 次稳定循环, 为钠离子电极材料的进一步发展奠定

了重要基础。2013 年, 华中科技大学 Liu^[40]等将 WSe₂ 纳米线应用于镁离子电池, 该纳米线相比于块状材料, 展现出优异的储镁性能, 所组装的镁离子电池循环性能得到显著提高, 该工作推动了镁离子电池的发展。2016 年, Pan 和 Kundu 等^[41-42]先后研究了 MnO₂ 和 Zn_{0.25}V₂O₅·nH₂O 纳米线作为水系锌离子电池正极。以直径 50 nm、长约几微米的 MnO₂ 作为正极, 金属锌作为负极, 溶解有少量硫酸锰的硫酸锌溶液作为电解液组装成的锌离子电池在 1C 的倍率下容量为 260 mAh·g⁻¹, 5 C 循环 5 000 次后容量保持率仍有 92%。Zn_{0.25}V₂O₅·nH₂O 超长带状纳米线作为正极的水系锌离子电池具有接近 300 mA·h·g⁻¹ 的比容量, 在 4 C 下循环 200 次后无容量衰减。以上工作展现了优异的电化学性能,

并开启了水系锌离子电池的研究热潮。2017 年, Wang 等^[43]开发了一种由纳米颗粒连接起来的新 K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 纳米线, 将其应用于钾离子电池中取得了比纳米颗粒更高的倍率性能和更优越的循环性能。通过动力学分析发现纳米线结构的 K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 比纳米颗粒样品具有更快的钾离子扩散速率。这一工作推动了钾离子电池的发展。Xu 等^[44]在 2019 年又开发了一种 Mg_{0.3}V₂O₅·1.1H₂O 纳米线作为镁离子电池正极, 可循环超过 10 000 圈, 推动了镁离子电池的进一步发展。当前, 纳米线材料不仅在锂离子电池中广泛应用, 也在钠离子电池、钾离子电池、镁离子电池、锌离子电池、钙离子电池、铝离子电池中得到应用, 相关代表工作总结于表 2。

表 1 不同种类纳米线的典型合成方法的优缺点及影响因素对比

Table 1 Comparison of the advantages and disadvantages and influencing factors of different nanowires obtained by typical synthesis methods

Synthetic methods	Advantages	Disadvantages	Influence factors	Nanowires
Hydrothermal/solvothermal method	Simple equipments, easy operation, high productivity, superior crystallinity	Centrifugation, washing and other steps are required; products are of average purity	Temperature, pressure, solvent, and solvent residual	Hollow nanowires, subnanometer nanowires
Sol-gel method	Effective regulation of the nanowires size and homogeneity; high phase purity	Tedious reaction steps; time-consuming procedures	Reaction time, pores size and distribution	Heterogeneous nanowires
Template method	Precise regulation of the products size, shape and structure to realize the integration of synthesis and assembly; simple processes	High cost of some template materials, template removal difficult, limited condition of template utilization	The degree of order of template; temperature; heating rate; heat holding time	Porous nanowires, heterogeneous nanowires, Hollow nanowires
Self-assembly method	Simple process; general applicability; low cost; No templates or external forces are required; the higher order structure	Strict requirements of experimental conditions and material ratio; difficult distribution state control of each component in the assembly process	Material ratio; solvents; structure of component	Porous nanowires
Secondary hydrothermal method	Simple synthesis process; simple equipments; low cost, high controllability of growth results	Certain selectivity of the grown crystal seed and the growing component; poor universality; low yield	Size and morphology of seed; atomic arrangement and reactivity of crystal faces	Heterogeneous nanowires
(Gradient) Electrospinning method	Simple equipments; low cost; diversification of raw material selection; controllable process; the microstructure of the product is not limited by the crystal growth orientation of the material	Polycrystalline fibers usually prepare; fiber diameter greater than 100 nm; large diameter dispersion; not suitable for preparing small size nanowires	Uniformity of solution; voltage; calcination procedure	Hollow nanowires, hierarchical nanowires

虽然纳米线作为电极材料已经广泛应用于储能电池中, 然而在电池的循环过程中, 离子持续地嵌入和脱出会使电极材料的结构遭到破坏, 使其在循环过程中产生导电性下降、自团聚等问题, 这些严重影响着电池在储能领域的应用。因此, 对纳米线电极材料进行性能调控, 以解决循环过程中结构劣化、稳定性差等问题就显得尤为重要。对于纳米线

的调控, 主要包括结构稳定性调控以及电输运调控。结构稳定性调控主要是为了缓冲纳米线在离子嵌入和脱出时的内应力并抑制体积变化, 通过将纳米线设计为分级、中空和异质的结构来达到。电输运调控主要是对纳米线的能带结构、表界面以及离子扩散通道进行调控, 其中最重要的策略就是化学预嵌入。

表 2 纳米线材料在储能电池中的应用

Table 2 Application of nanowires in energy storage batteries

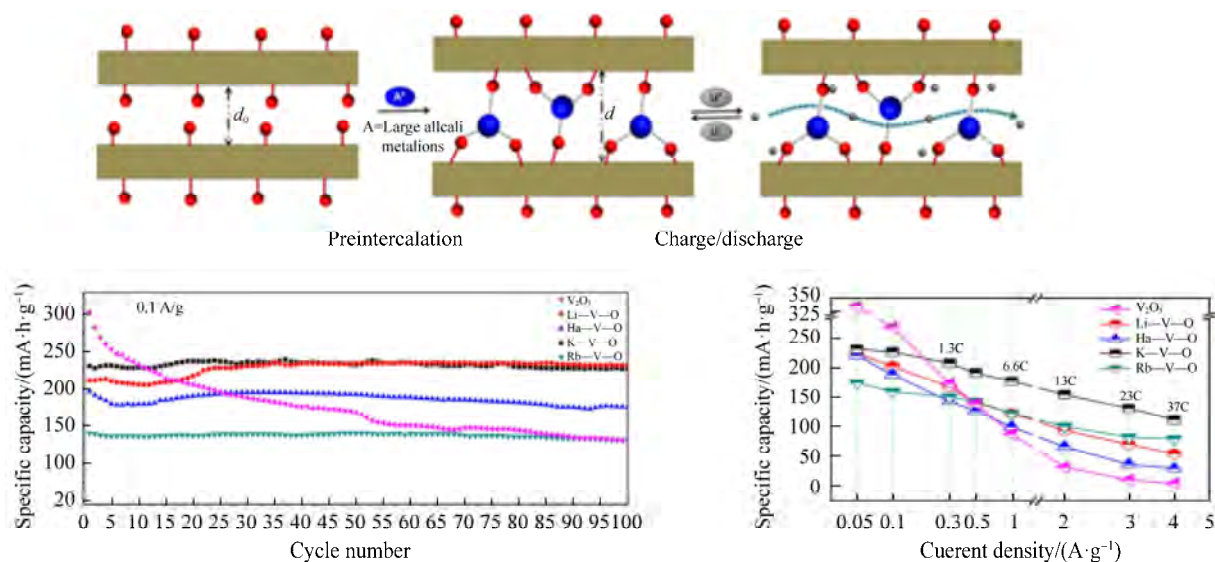
Electrochemical Energy Storage Devices	Materials	Maximum reversible specific capacity			Cycle performance		References
		Specific capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Specific current/ (mA·g ⁻¹)	Specific capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Cycle number	Specific capacity/ (mA·g ⁻¹)	
Lithium-ion batteries	LiCoO ₂ nanowires	150	100	126	100	1 000	[14]
	LiMn ₂ O ₄ nanowires	125	14.8	105	100	1 480	[38]
	LiFePO ₄ nanowires	169	17	146	100	170	[45]
	H ₂ V ₃ O ₈ monocrystal nanowires	240	50	212	50	100	[46]
	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ porous nanowires	140	147	124	500	735	[47]
	V ₃ O ₇ /semihollow bicontinuous graphene scrolls nanowires	321	100	158	400	2 000	[23]
	MnO ₂ -PEDOT/V ₂ O ₅ Heterogeneous nanowires	179	50	150	200	100	[48]
	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ mesoporous nanowires	128	133	120	1 000	665	[49]
	TiO ₂ (B) nanowires	200	50	200	100	50	[50]
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ nanowire arrays	173	35	149	100	875	[51]
	Si hollow nanowires	1 780	400	650	6 000	50 400	[52]
	SnO ₂ nanowires	845	100	814	100	100	[53]
	Na _{0.7} Fe _{0.7} Mn _{0.3} O ₂ mesoporous nanotubes	109	100	74	5 000	500	[25]
	Na ₅ V ₁₂ O ₃₂ nanowires	105	20	78	60	20	[54]
	Carbon-coated Na ₂ V ₂ (PO ₄) ₃	115	57	78	5 000	228	[55]
Sodium-ion batteries	V ₂ O ₅ nanoribbons	196	50	147	50	100	[56]
	Hollow carbon nanowires	251	100	251	400	50	[57]
	N-doped porous carbon fibers	310	50	23	100	50	[58]
	Sn-doped TiO ₂ nanotubes	252	50	257	50	50	[59]
	Na ₂ Ti ₃ O ₇ nanotubes	221	50	78	10 000	1 770	[60]
	SnSb-porous carbon nanofibers	392	50	110	200	10 000	[61]
	MoS ₂ /C nanofibers	382	100	284	600	100	[62]
	K _{0.7} Fe _{0.5} Mn _{0.5} O ₂ nanowires	178	20	69	450	1 000	[43]
	Calcium-ion batteries						
	NH ₄ V ₄ O ₁₀ nanorods	150	100	150	100	100	[63]
Magnesium-ion batteries	Graphene decorated V ₂ O ₅ ·1.42H ₂ O nanowires	320	50	122	200	1 000	[64]
	H ₂ V ₃ O ₈ nanowires	304.2	50	219	50	100	[65]
	WSe ₂ nanowires	168	100	103	50	3 000	[40]
	MnO ₂ nanowires	260	308	100	5 000	1 540	[41]
	Zn _{0.25} V ₂ O ₅ ·nH ₂ O nanowires	300	50	260	1 000	2 400	[42]
Zinc-ion batteries	H ₂ V ₃ O ₈ nanowires	423.8	100	140	1 000	5 000	[66]
	NiS nanobelts	111.7	150	104.4	100	200	[67]
	Co ₉ S ₈ @CNT-CNF nanowires	315	100	154	6 000	1 000	[68]
	Aluminium-ion batteries						
	Cu _{2-x} Se nanorods	260	50	241	100	200	[69]

Zhao 等^[70]研究了多种碱金属离子预嵌入的典型纳米线正极材料 AMO(A=Li、Na、K、Rb; M=V、Mo、Co、Mn、Fe、P)，定量描述了碱金属离子预

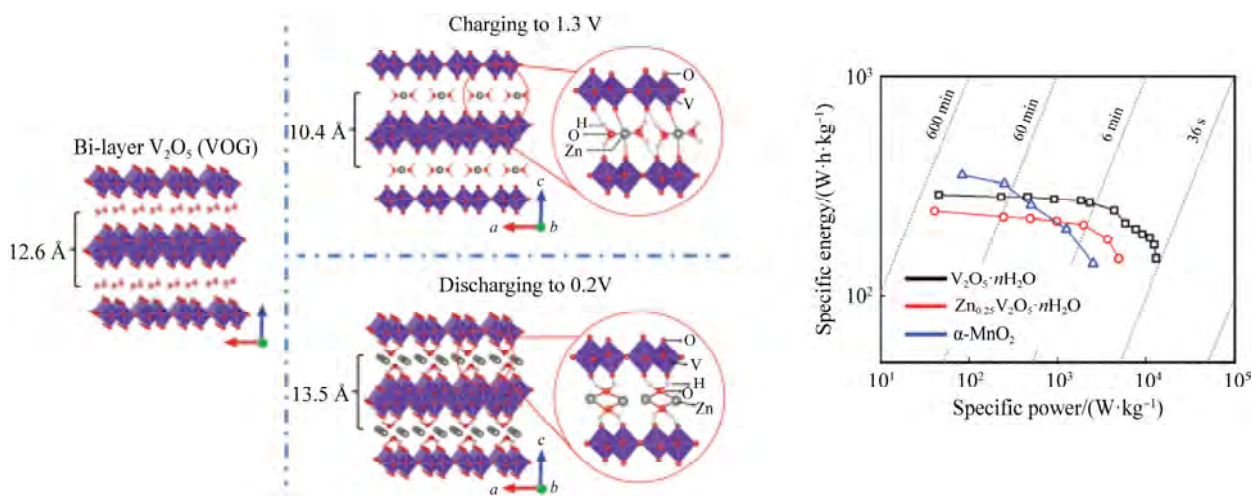
嵌入增大离子扩散通道以改善材料电化学性能的过程。结果表明，碱金属离子预嵌入的钒氧化物纳米线电极材料相对于未预嵌入前，表现出了更好的倍

率性能。如图 5a 所示, 离子半径大的碱金属离子预嵌入可以增大锂离子电池中锂离子的扩散通道。结合实验和计算结果给出的结论认为钾离子预嵌入的钒氧化物具有最大的层间距, 且其在锂离子电池正极材料中的倍率性能最好, 即增大离子扩散通道有助于提高锂离子的扩散性能。除了碱金属离子, 碱土金属离子也可以通过预嵌入策略调控钒氧化物的电化学性能, 其层间距与预嵌入离子的水化半径成正比^[71]。此外, 其他金属离子(Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等)也可用于材料的预嵌入。通过水热法将铁离子预嵌入钒氧化物纳米带, 通过抑制钠离子脱嵌过程中所产生的“晶格呼吸”导致晶体结构不稳定的特性, 缓解了钠离子扩散通道的坍塌, 从而提升钠离子存储过程中的循环稳定性^[57]。除金属离子预嵌入外, 无机分子/非金属离子(H_2O 、 NH_4^+)的预嵌入也可以增大和优化电极材料的离子扩散通道。Yan 等^[72]设

计了水分子预嵌入的五氧化二钒凝胶($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)应用于锌离子电池正极, 在放电过程中锌离子嵌入 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 层间, 预嵌入的水分子与锌离子发生溶剂化作用, 增加了层间距, 并降低了锌离子的有效电荷, 减少了锌离子与 V_2O_5 间的静电作用。该过程可以理解为预嵌入层间的水分子在锌离子扩散过程中起到了“润滑剂”的作用, 有效实现了锌离子的高效扩散, 最终呈现出优异的电化学储锌性能(图 5b)。此外, 将 Mg^{2+} 与 H_2O 同时预嵌入氧化钒纳米线(图 5c), 其中 Mg^{2+} 的预嵌入可以赋予电极材料高的导电性和优异的循环稳定性, 晶格水的存在则可以加快 Mg^{2+} 的迁移速率, 所设计制备的 $\text{Mg}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ 显示出优异的容量、循环稳定性和倍率性能, 将其应用于镁离子全电池($\text{MgNaTi}_3\text{O}_7/\text{Mg}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$)的设计和组装, 证实其实际应用的前景^[44]。此外, 部分有机分子也能预



(a) Schematic diagram and electrochemical properties of large alkali metal ion intercalation^[70]



(b) Schematic diagram and electrochemical properties of H_2O intercalation of vanadium oxide nanowire^[72]

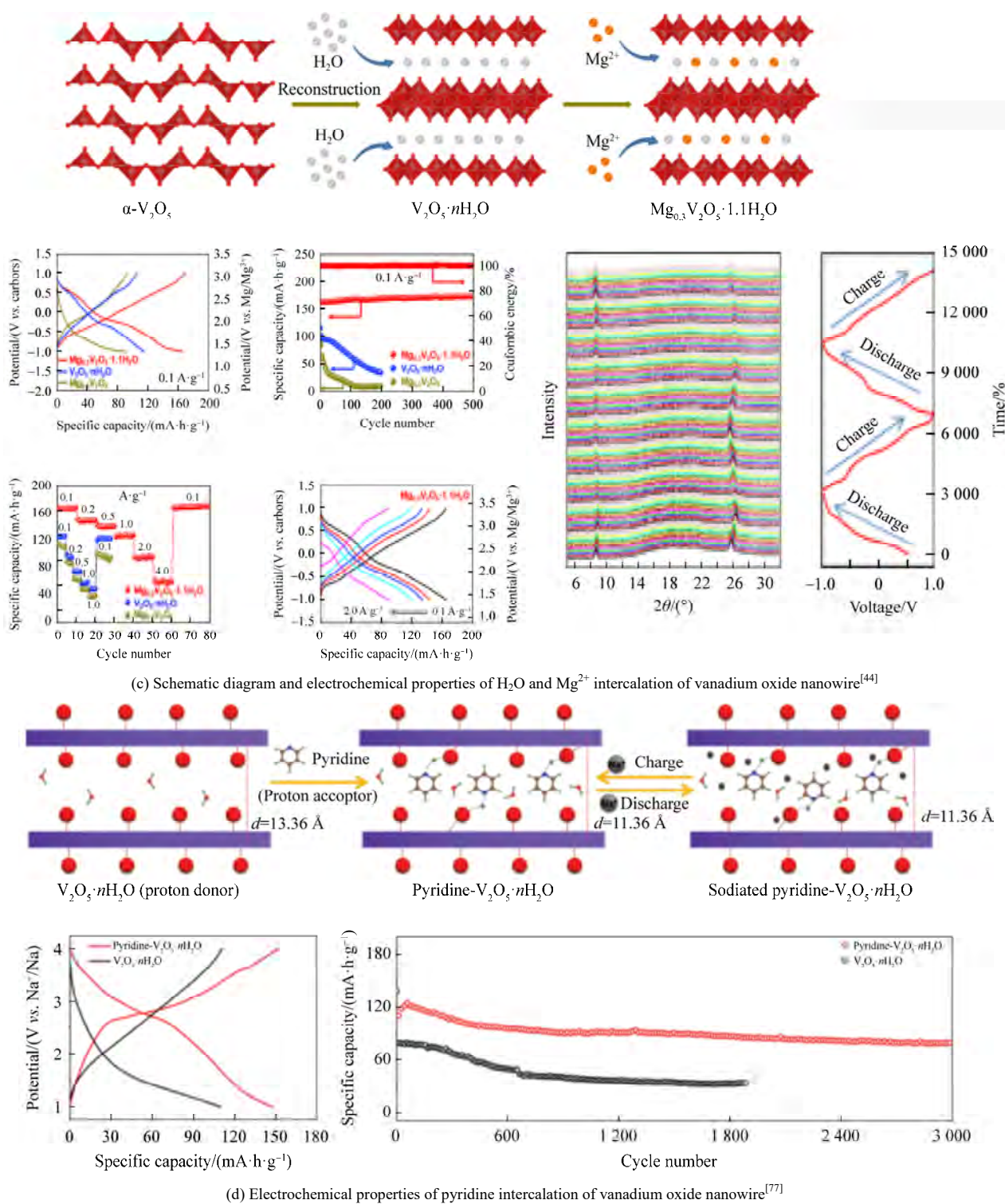


图5 金属离子和有机小分子预嵌入钒氧化物纳米线的示意图和电化学性能

Fig. 5 Schematic diagram and electrochemical properties of metal ions and organic molecules intercalation of vanadium oxide nanowires

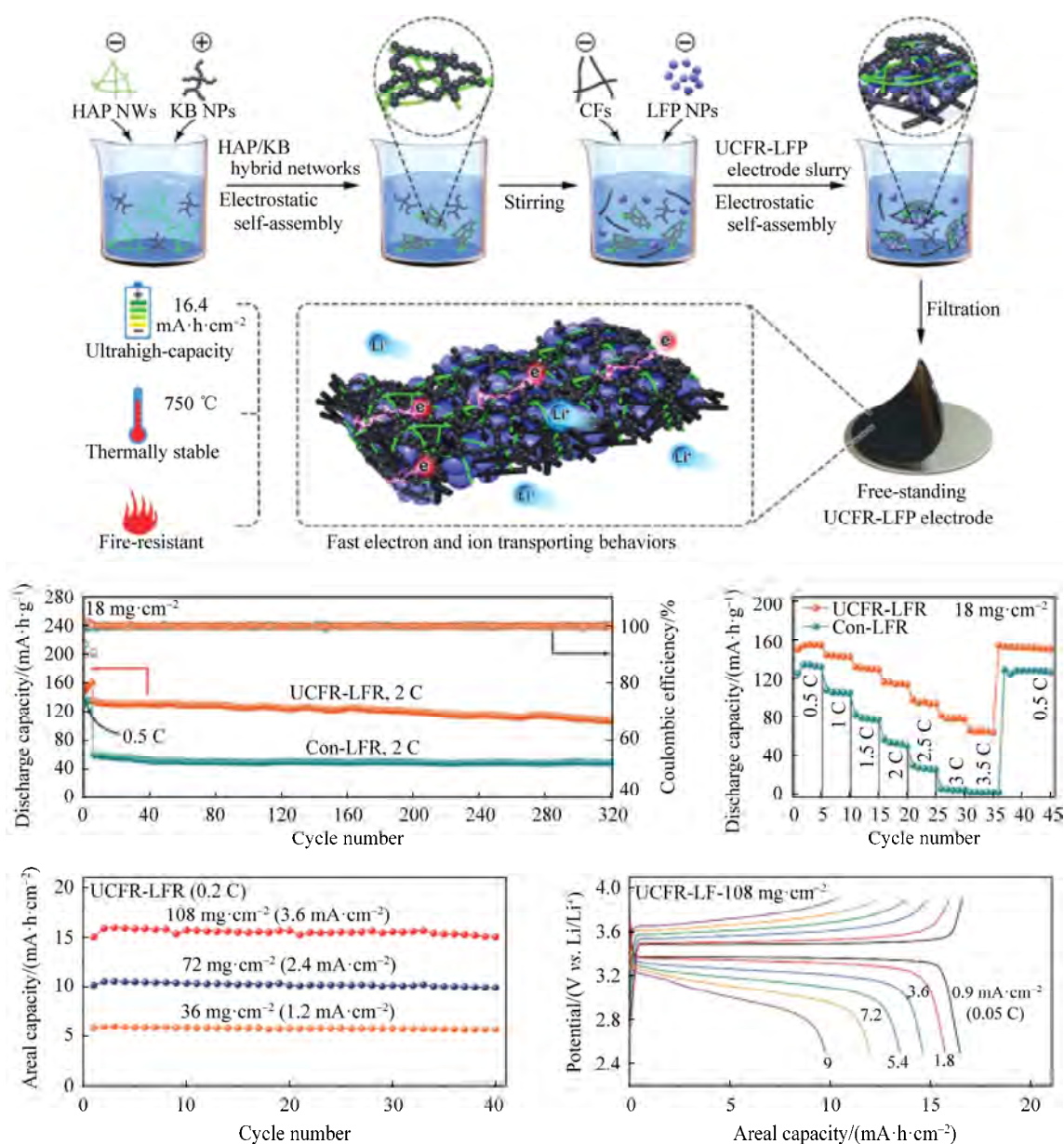
嵌入纳米线电极材料的晶体当中,起到优化离子扩散通道的作用。将三甘醇预嵌入层状聚阴离子型 VOPO_4 能有效地增大 VOPO_4 的层间距,其钠离子扩散能垒明显下降,有效提高了钠离子的扩散动力学^[73]。预嵌入苯胺的 VOPO_4 的晶体的层间距得

以进一步扩大,有利于半径大的多价金属离子输运,使其在多价金属离子电池中具有非常大的优势^[74]。利用双层 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 具有较大层间距和较多层间自由移动质子的特性,将吡啶分子预嵌入层间(图 5d),与层间质子结合,并在层间形成氢键,这种策略有

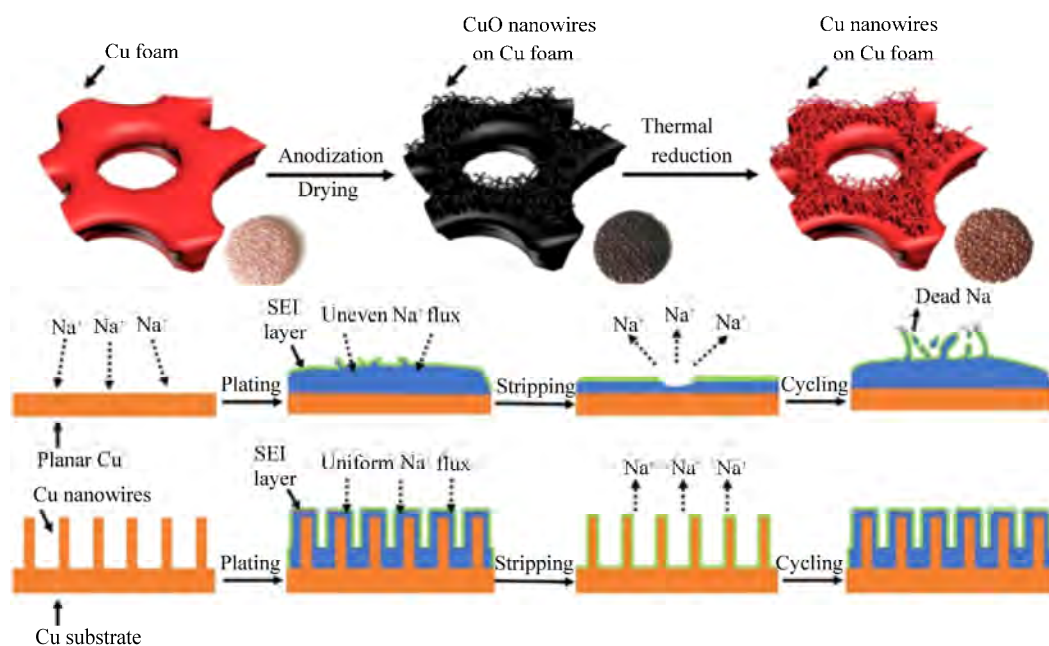
效地稳定了层间结构, 避免了层状结构的坍塌, 从而可以有效保护钠离子的层间传输通道。基于上述结构, 吡啶预嵌入的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 在钠离子电池中表现出高的比容量和优异的稳定性^[75]。

纳米线材料除了可以直接作为储能电池的电极材料外, 还可作为载体构建多元化的电极结构或复合其他材料构筑含有多级序构的复合型电极。如图 6a 所示, Li 等^[76]将纳米线作为正极的载体, 采用具有独特组装结构的羟基磷灰石纳米线、科琴黑纳米颗粒和磷酸铁锂活性颗粒在静电引力的相互作用下, 自组装形成了一种复合三维结构的锂离子电池正极。磷酸铁锂活性颗粒被均匀地嵌入在由羟

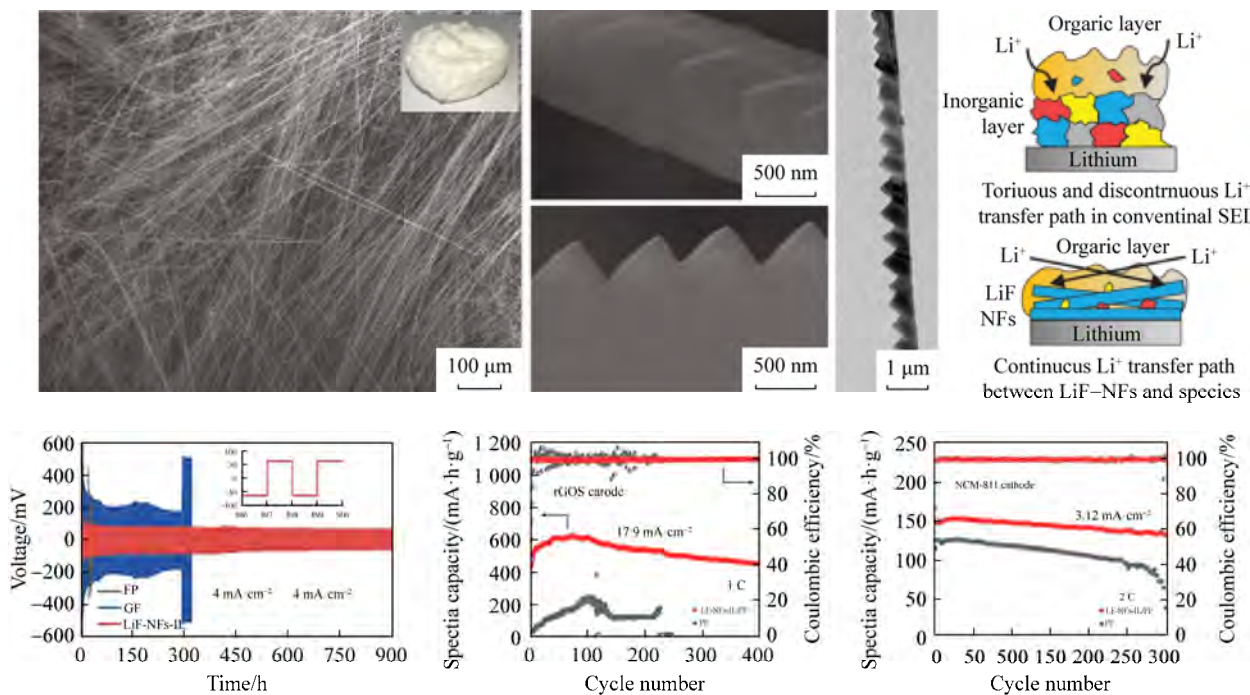
基磷灰石纳米线和科琴黑纳米颗粒组成的多孔导电网络。这种独特的多孔复合结构既可以保证活性物质和导电剂之间紧密的导电接触, 又能够促进电解液在整个电极内部的传输和扩散, 同时优化电极的电子和离子传输通道。电极的理化性质测试结果表明, 在相同活性物质负载量($18 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)的情况下, 所制得的复合电极与传统的涂布电极相比, 具有更高的电导率、孔隙率和更佳的电解液润湿和扩散能力。电化学测试结果显示, 采用该复合电极所组装的电池比采用传统涂布电极组装的电池具有更高的容量和更好的倍率性能。电池动力学分析结果表明, 复合电极独特的组装结构具有较好的电子传输性



(a) Fabrication process of the UCFR-LFR electrode and its unique fast electron and ion transporting properties, ultrahigh capacity, excellent thermal stability, and fire resistance^[76]



(b) Fabrication of Cu NW-Cu current collector and the schematic illustration of Na plating processes on planar Cu foil and Cu NW-Cu substrate^[77]



(c) Preparation of nanowires and electrochemical properties of composite anode^[79]

图6 纳米线复合电极的制备及其电化学性能

Fig. 6 Preparation and electrochemical performance of nanowire composite electrodes

能,同时其相互贯通的多级孔结构可以促进锂离子的快速传输,相比于传统涂布电极能够实现更有效的电荷传输,从而获得更高的容量发挥和更好的倍率性能。得益于各构筑基元之间的相互作用,所制得的复合电极还可以实现较高的活性物质负载量(最高可达 $108 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)和面积比容量(最高可达 $16.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$),大约是传统涂布电极的5倍。除

此外,羟基磷灰石纳米线独特的热稳定性还赋予该复合电极优异的耐高温(可达 750°C)、耐火和宽工作温度范围(可达 160°C)等特性。Wang等^[77]将纳米线作为集流体的修饰,利用计时电位法在多孔泡沫铜表面原位构筑均匀的铜纳米线作为三维多孔铜集流体(见图6b)。铜纳米线可以提供丰富的活性成核位点将金属钠沉积产物限制在纳米结构中

稳定了 SEI 膜的形成并且抑制枝晶生长; 纳米线结构显著提高集流体沉积位点和活性面积, 有利于 Na^+ 在电极/电解液界面处的扩散, 降低成核势垒和局部电流密度, 从而促进金属钠的均匀沉积而三维多孔铜骨架为金属钠沉积提供充足的空间, 有效减弱循环过程中的体积膨胀效应。基于微观尺度的纳米线结构和宏观尺度的三维多孔基体的协同作用, 金属钠在该集流体上可以以高达 $12 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面容量可逆循环 1000 h 以上, 库伦(CE)效率保持在 97.5% 以上, 体积膨胀率小于 12%, 且无明显枝晶生成。

基于纳米线的限域作用, Rao 等^[78]通过硝酸热处理和物理气相输运法成功将多晶碲封装在碳纳米管空腔中制备了 Te 填充的 CNTs 复合正极应用与锂碲电池。碳纳米管的纳米限域作用促进了电子及 Li^+ 在活性材料与基材间的传输, 加快了正极活性物质的电化学反应动力学; 同时, 碳纳米管良好的电化学环境结构稳定性表现有效抑制了循环过程中的 Te 的体积变化, 阻止了中间产物多碲化锂的溶解, 改善了锂碲电池长循环下的容量损失, 从而获得了超高的比容量和优异的长循环性能。

纳米线还可用作负极保护层, 如图 6c 所示, Tan 等^[79]通过冰升华诱导成核结晶法获得毫米级锯齿状单晶氟化锂纳米纤维材料作为锂金属负极中间层。氟化锂纳米纤维编织的中间层具有良好的离子电导率、高温稳定性、电解液浸润性和锂离子迁移数, 可诱导锂金属表面形成富氟化锂的 SEI 膜, 其中氟化锂与其他 SEI 组分的界面可提供连续的锂离子传导路径, 降低界面阻抗并促进锂金属均匀沉积溶解。基于以上特点, 氟化锂中间层大幅提升了高负载锂硫电池和三元锂电池在高面积电流密度下的循环寿命, 有效改善了锂金属电池的安全性。

2.2 纳米线材料在隔膜中的应用

电池隔膜是一层微孔均匀分布的多孔薄膜, 在电池中起着阻止正负电极直接接触、防止电池短路以及传输离子的作用, 是保障电池安全并影响电池性能的关键材料。虽然隔膜并不直接参与电池的电化学反应, 但其性能却影响电池的界面结构、内阻等性质, 进而影响电池的能量密度、循环寿命和倍率等性能; 隔膜的热稳定性还决定着电池工作的耐受温度区间和电池的安全性。理想的电池隔膜应具有良好的绝缘性、力学强度、电化学稳定性和热稳定性, 以及高孔隙率和适宜

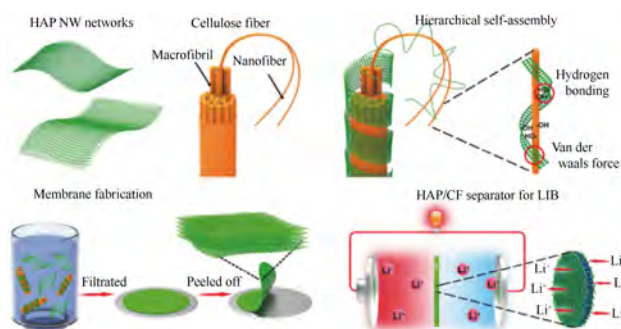
的孔径, 对电解液具有良好的湿润性和吸附性能。目前, 隔膜的材料主要是聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃类物质, 但聚烯烃基隔膜的孔隙率通常不超过 50%, 热稳定性差, 对极性液体电解质的润湿性差, 极易造成电池电阻高、能量密度低等问题。使用纳米线作为隔膜的基体或增强材料能克服传统隔膜的缺陷。

Li 等^[80]成功研发出一种新型羟基磷灰石超长纳米线基耐高温锂离子电池隔膜, 该电池隔膜具有诸多优点, 如柔韧性高、力学强度好、孔隙率高、电解液润湿和吸附性能优良、热稳定性高、耐高温、阻燃耐火, 在 700°C 的高温下仍可保持其结构完整性(见图 7a)。采用新型羟基磷灰石超长纳米线基耐高温电池隔膜组装的电池比采用聚丙烯隔膜组装的电池具有更好的电化学性能、循环稳定性和倍率性能。更重要的是, 采用羟基磷灰石超长纳米线基耐高温电池隔膜组装的电池具有优异的热稳定性, 可耐高温, 在 150°C 高温环境中能够保持正常工作状态, 并点亮小灯泡; 而采用聚丙烯隔膜组装的电池在 150°C 高温下很快发生短路。可以预期, 如果采用该新型羟基磷灰石超长纳米线基耐高温电池隔膜, 再匹配可耐高温的电解液和电极材料, 可以进一步大幅提高电池的工作温度 and 安全性。该研究工作对大幅提高锂离子电池的工作温度范围和锂离子电池的安全性具有重要的意义。

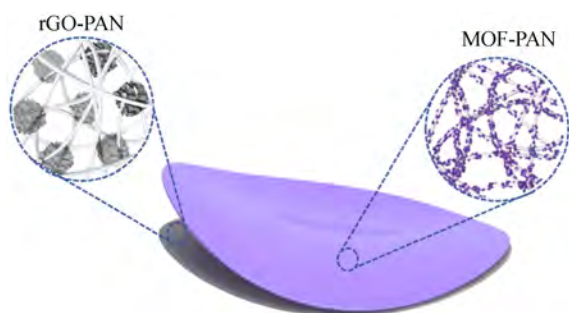
Zhou 等^[81]基于静电纺丝技术和低压化学气相沉积构筑了一种双层 MOF-PAN/rGO-PAN 纳米纤维薄膜, 可直接用于 Li-S 电池隔膜(见图 7b)。相比于传统的液相法, 采用低压化学气相沉积法可以在不影响纳米纤维薄膜结构和性质的情况下原位修饰 MOF。这一功能隔膜对于锂硫电池具有一系列积极作用: 首先, 通过低压化学气相沉积原位生长的 MOF 颗粒紧密地附着在纳米纤维的表面上, 这些暴露的颗粒可以最大程度地利用化学吸附来捕获多硫化物; 其次, rGO-PAN 层对锂负极也具有一定的保护作用, 当锂离子穿过存在于 PAN 纳米纤维薄膜之间的石墨烯时, 石墨烯层会重新调整锂离子的迁移路径, 从而实现锂离子在负极的均匀沉积, 在一定程度上可以抑制锂枝晶的生长。利用这种新型功能性隔膜组装的 Li-S 电池, 可在 0.5 C 时可提供高达 $1302 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始容量。在 5 C 的大电流密度下循环 600 圈, 容量衰减每圈仅 0.03%, 容量衰减率仅为每圈; 更重要的是, 即使在硫负载量高达 $7.7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下, Li-S 电池在循环

50 圈后仍能保持 $7.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面容量。另外, 基于 PAN 的功能性隔膜不仅具有良好的离子电导率, 同时由于本身的多孔结构, 使得其单位面积质量仅为

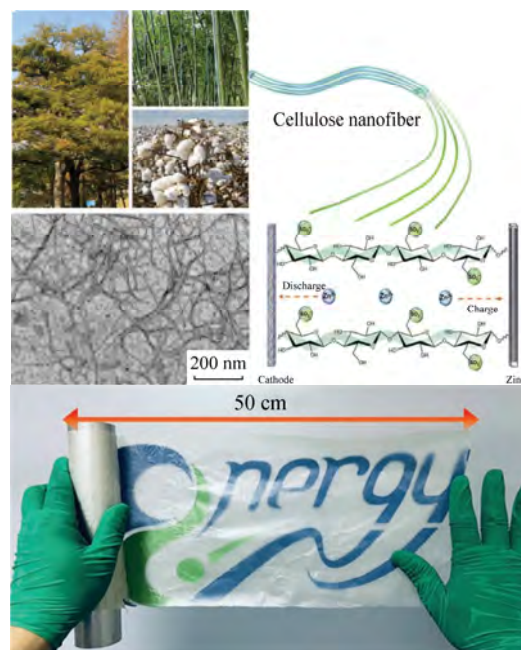
$0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远低于商业化聚丙烯 (PP) 隔膜 ($1.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 该工作对于开发安全稳定、高能量密度的锂硫电池具有重要意义。



(a) Schematic illustration of the new kind of highly flexible and porous separator based on HAP NW network^[80]



(b) Schematic of the multifunctional electrospun MOF-PAN/rGO-PAN separator and PP separator for Li-S batteries^[81]



(c) Schematic illustration of the CNF-SO₃Zn structure^[82]

图 7 纳米线材料在电池隔膜中的应用

Fig. 7 Application of nanowire materials in battery separators

除了合成的纳米线, 天然的纳米线材料如纤维素纳米纤维, 经过改性也能利用于电池隔膜中。如图 7c 所示, 中科院青岛生物能源与过程技术研究所 Ge 等^[82]开发了一种基于单离子功能化纤维素纳米纤维(CNF-SO₃Zn, 纤维素纳米纤维磺酸锌)膜的多功能水系锌电池隔膜, 其高机械强度、单离子传导和亲水性的特征, 可以显著提高水系锌负极的可逆性和利用率, 缓解锌负极上发生的大多数不可逆问题, 包括析氢、腐蚀和枝晶生长。因此, 即使不需要进行电解液和电极优化, 锌沉积/剥离的平均库伦效率也可以达到 99.5%。此外, 水系锌负极可在贫电解液(电解质/电解液之比为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{A} \cdot \text{h}^{-1}$)条件下运行, 甚至在极端情况下, 由这种隔膜组装的电池只通过吸收空气中的水分即可工作, 而不一定需要额外的水和金属盐, 这证明了它作为特殊电源的可能性。从更基本的角度进行分析, 吸水量有限的 CNF-SO₃Zn 膜不仅是一种隔膜, 还可以作为高分子锌盐或凝胶固态电解质。CNF-SO₃Zn 膜可与各种储锌正极兼容, 特别是对于高负载聚苯胺正极, 在超

过 150 次循环后仍保留了超过 95% 的初始容量。这种隔膜可以从各种生物质来源中大量获得, 并且可以在现有造纸工艺的基础上大规模制备, 从而使材料成本低廉。

2.3 纳米线材料在固态电解质的应用

固态电池由于其更高的安全性, 更高的能量密度和功率密度, 更简易的制备过程成为一种极有潜力的下一代电池技术。然而固态电池也受到了诸多技术挑战的限制, 其中最主要的问题是固态电解质的电导率较低以及固态电解质和电极之间的界面问题。当前, 单一组分的聚合物电解质或者无机陶瓷电解质均不能满足固态电池的商业化应用。因此, 复合固态电解质被认为是下一代高能量密度和长寿命的固态电池的核心部件。由于纳米线结构的种种优势, 各种纳米线已被应用于复合固态电解质之中。

研究表明, 复合固态电解质中的填料可以有效改善离子输运行为, 其本质在于优化离子在电解质中的输运路径。其性能与填料的结构以及填料与聚

合物基体和锂盐的相互作用密切相关。由于纳米线填料具有直接的离子传导路径,与具有相似尺寸的纳米粒子相比,陶瓷纳米线填料有利于减少填料-填料接触界面(能垒),也更容易形成高质量的、可用于离子传输的连续填料-聚合物界面。此外,纳米线的高比表面积会进一步降低聚合物基质的结晶度,并提升聚合物的链段迁移率,提高电解质的离子电导率。Liu 等^[83]通过静电纺丝制备了 LLTO 纳米线,并进一步将这些 LLTO 作为填料加入到 PAN-LiClO₄ 聚合物电解质中,在室温下获得了 $2.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的优异离子电导率,这比纳米颗粒填充的复合固态电解质大了 2 个数量级(图 8a)。为了证明连续对齐填料的增强效果,测试了 LLTO 纳米纤维在不同取向(0°、45°、90°和随机)的离子电导率。在较宽的温度范围内,连续对齐的 LLTO 纳米线在所有取向中表现出最高的离子电导率,与纳米颗粒和随机纳米线相比,在 CPE 中沿电极法线方向排列的纳米线导致离子电导率提高了 1 个数量级,这是由于没有交叉结的纳米线表面(纳米线填料-聚合物/锂盐界面)上的快速离子传导所致(图 8b)^[84]。除了活性纳米线填料外,高长径比的非活性纳米填料也能大大提升复合固态电解质的性能。Gao 等^[85]采用成本低廉的氧化铈(CeO₂)为基础无机氧化物(图 8c),首先利用静电溶吹和高温煅烧工艺制备出具有大比表面积和丰富表面氧空位的钆(Gd)掺杂 CeO₂(GDC)纳米线,然后将其引入 PEO 聚合物中以制备具有 $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 高离子电导率的全固态复合电解质。研究表明,具有较大长径比的 GDC 纳米线的引入可有效降低 PEO 聚合物的结晶度,并为锂离子提供长程有序的传输通道。此外,Gd 掺杂导致的 GDC 纳米线表面氧空位的增加有助于增强其与锂盐阴离子之间的相互作用,从而促进锂盐离解,并一定程度上增加全固态复合电解质中的可移动锂离子的浓度。最终所制备的复合电解质的锂离子迁移数高达 0.47,且其与金属锂负极和高压 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ (NMC)正极均具有优异的相容性,表明该新型电解质在下一代全固态锂离子电池中具有良好的应用前景。研究表明,活性和非活性填料的高长径比结构对复合固态电解质具有重要作用,大长径比的一维填料提供了更多的聚合物基体界面,有助于增加快速离子传输路径。采用一维纳米填料制备的复合电解质的离子电导率在 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间。在不同的一维纳米填料中,活性填料在室温下的导电率提高到 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左

右,表现出最有效的导电性能增强。这可以归因于活性陶瓷的固有导电性,这降低了锂离子穿过纤维结的能量势垒。

除了将填料设计成纳米线形貌外,在复合固态电解质中,聚合物也可被设计为纳米线。Gao 等^[86]报道了一种新型的同轴静电纺丝技术,用于制备具有核壳结构的聚偏氟乙烯(PVDF)-聚环氧乙烷(PEO)复合纳米纤维膜(图 8d)。其中纳米纤维中的核层 PVDF 可以为复合电解质提供强有力的框架支持,而沿核心纤维分布的壳层 PEO 可以通过与锂离子络合-解离使用构建三维有序传输通道。通过引入 GDC 纳米线,进一步通过提供了长距离锂离子传输路径,使复合电解质的离子电导率提高到 $2.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,并展现出高机械强度(10.8 MPa)和锂离子迁移数(0.64)及良好的抑制锂枝晶生长的能力。采用复合电解质的锂电池在不同电流密度下表现出优异的循环稳定性,表明复合电解质与金属锂之间具有良好的界面相容性,此外, Li/LiFePO₄ 和 Li/LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ (NMC)电池优异的长循环稳定性、优异的倍率性能和高库伦效率充分证明了复合电解质在锂金属电池中的应用价值,为高性能锂金属电池的研究拓宽了道路。

固态电解质基体也可被设计成纳米线形貌用于防止锂离子传输基元团聚。如图 8e 所示, Du 等^[87]采用自组装策略构筑了三维分级自组装 MOF 离子导体,将 MOF 颗粒集成在聚酰亚胺纳米纤维膜上,避免了 MOF 颗粒在聚合物电解质中的无序分布和团聚,改善了原本不连续的锂离子传输和弱的机械强度,该分级自组装 MOF 结构由一维 MOF 纤维相互连接构成宏观三维离子导体,实现了锂离子在复合聚合物电解质体相中的连续传输;在微米尺度,MOF 纤维实现了锂离子在一维方向的连续快速传输;在纳米尺度,MOF 中的亚纳米孔道和路易斯酸性金属位点实现了选择性限制大阴离子的移动,促进了锂离子传输。此外,MOF 和聚酰亚胺骨架之间强的键合作用,以及聚酰亚胺自身的机械优势,使得分级自组装 MOF 离子导体具有良好的机械性能和柔性,克服了传统三维陶瓷离子导体的脆性问题,能够满足实际应用的需求。获得的分级自组装 MOF 离子导体/聚合物复合固态电解质具有优良的电化学性能,使其室温离子电导率达到 $4.08 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

为解决固态电解质与电极之间的界面问题,如图 8f 所示, Cheng 等^[88]利用纳米线材料的内在优

势,设计了一种梯度纳米线正极膜,有效缓解循环过程中体积膨胀引起的界面压力和提供快速的离子传导途径。在这种独特的梯度正极膜中,具有更多离子导电聚合物的一侧提供了与复合固态电解质的平滑接触,而具有更多电子导电纳米线/还原氧化石墨烯复合材料的另一侧则提供了快速的电子传输,从而起到集流体的作用。此外,内部纳米

线正极材料均匀地涂有固态聚合物电解质,从而将点对点接触变为大面积接触,进而提供连续通道以快速进行电子/离子传输并提高机械强度。这种有效的界面设计使得固态电池具有增强的结构稳定性和出色的电化学性能。所获得的固态电池在经100次循环后可提供 $200\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,而不会出现明显的结构变化。

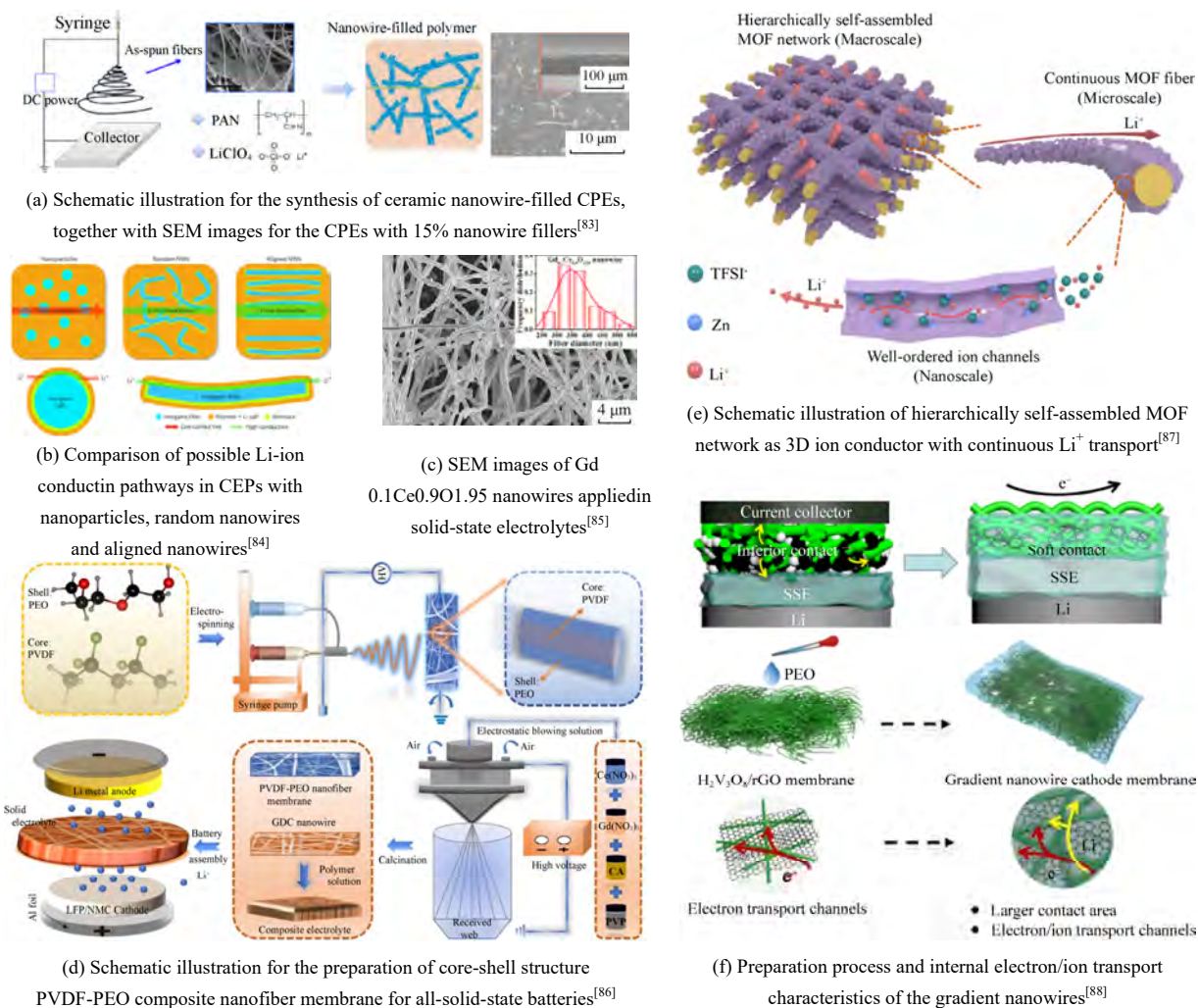


图8 纳米线在固态电池中的应用

Fig. 8 Application of nanowires in solid-state batteries

3 纳米线微纳储能器件

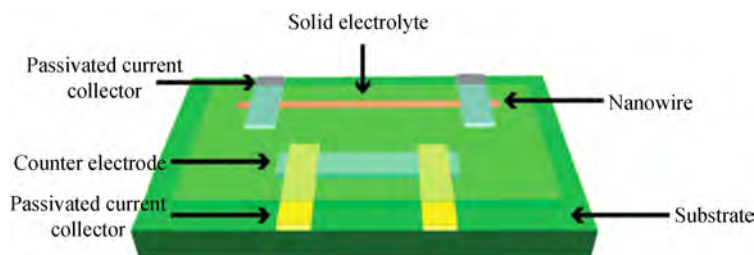
近年来,微型化、高集成电子元件技术的开发与利用,促使小型化、便携化、智能化电子设备快速发展。同时,在尖端医疗、环境监测、深空/深海探索、军事应用等领域,各种集成了微机械、人工智能、微传感器等设备的电子系统,已成为了各国研究重点,也代表了未来国际核心竞争力之一。微纳储能器件是实现微型/小型电子设

备可移动、自供电的核心元器件,目前微纳储能器件主要包括微纳超级电容器与微纳电池。对于微型电池与微型超级电容器,更高的比容量与倍率性能、更少的充电时间、更长的工作寿命是其发展的关键。相对于块体材料,纳米材料具有独特的化学和物理性质,纳米材料与技术的应用能够革命性地解决微型器件的这些问题。在各种纳米结构中,一维纳米线结构被研究者们广泛地关注。

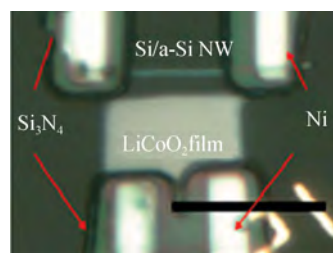
3.1 单根纳米线储能器件

纳米线电极材料具有大的长径比, 因此易于搭接电极, 从而构筑单根纳米线电化学储能器件, 或者与其他微纳电路或微型用电器集成, 可组装成以单根纳米线器件为储能元件的电子设备。当前, 锂离子电池等高性能储能器件是我国战略性新兴产业和尖端国防装备的重大需求, 我们对储能器件的要求是越来越高, 它需要具有高

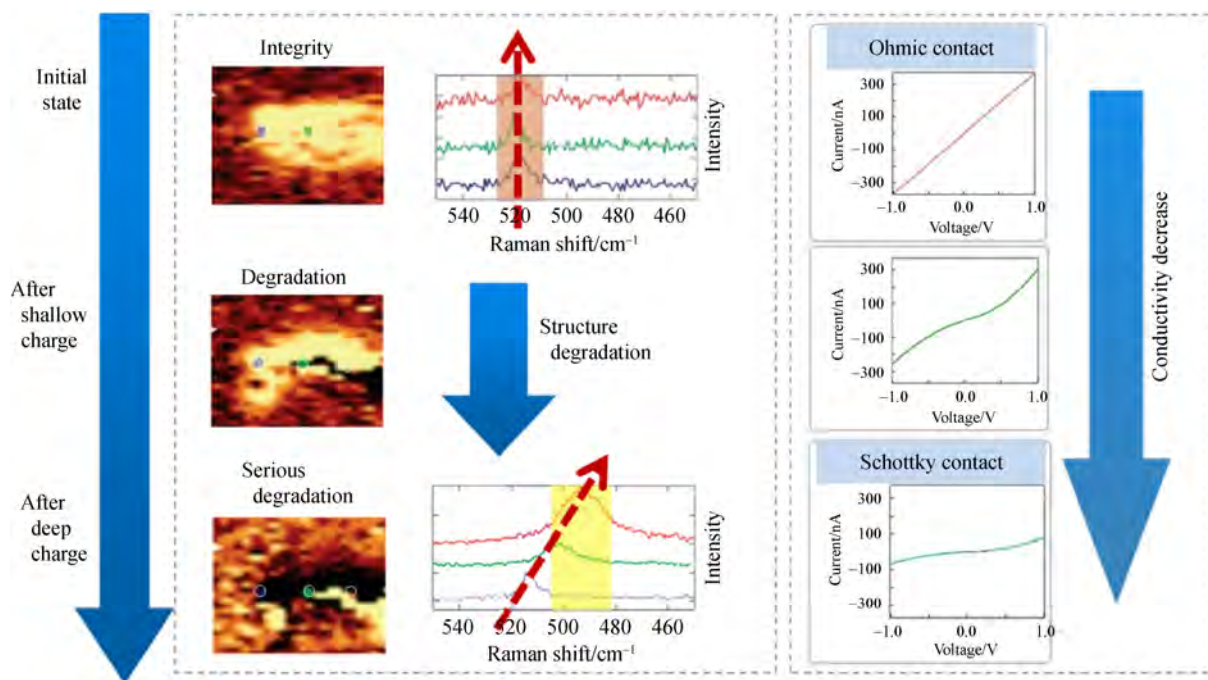
能量密度, 高功率密度, 长寿命和高安全性。然而容量衰减与结构劣化、载流子传输特性之间的内在规律还不明确。而对于容量衰减机制的研究通常需拆解器件, 易受外界水、氧等干扰, 导致无法原位实时监测真实状态; 另一方面, 储能器件中活性材料、导电添加剂、黏结剂、集流体混合在一起, 界面复杂, 严重阻碍对活性材料的直接观测。



(a) Schematic of a single nanowire electrode device design



(b) Optical image of a typical Si/a-Si nanowire||LiCoO₂ electrode device



(c) Investigation of the reason of capacity attenuation

图 9 单根纳米线储能器件揭示容量衰减原因

Fig. 9 Single nanowire energy storage device reveals the reason of capacity fading

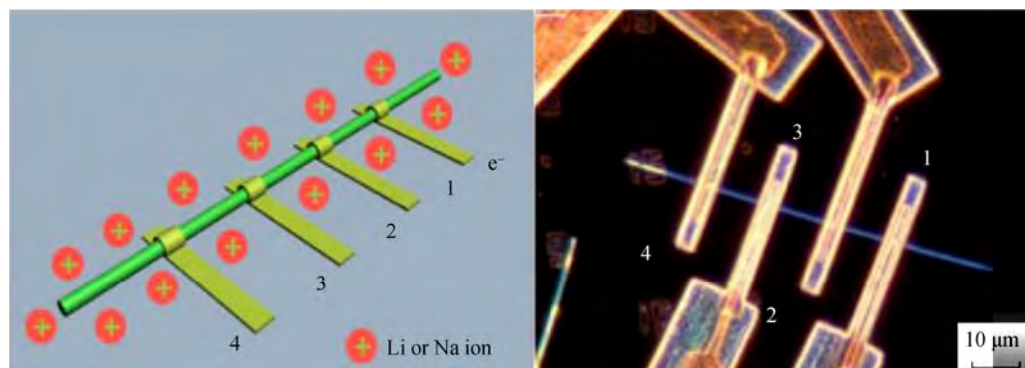
武汉理工大学麦立强课题组率先构建了单根纳米线固态电化学器件, 创建了单根纳米线器件原位表征材料电化学过程的普适新模型(见图 9a), 提出了利用单根纳米线器件原位表征材料电化学过程的原创思路, 率先实现微纳电路与储能器件的精密集成(见图 9b), 其检测精度高、收集信号强, 是一大突破^[89]。将电极材料-集流体界面、电极材料-电解

质界面从混合界面中抽离出来, 克服了复杂界面相互干扰、收集信号难以解析的难题, 从而建立了电极结构、输运、充放电状态与容量衰减的直接联系, 推动了电化学原位检测技术的发展。实现了电输运性能的原位检测, 揭示了电极材料容量衰减与电导率下降, 结构劣化之间的内在规律。实验发现用单根钎基纳米线作为工作电极在 100 pA 的电流浅放

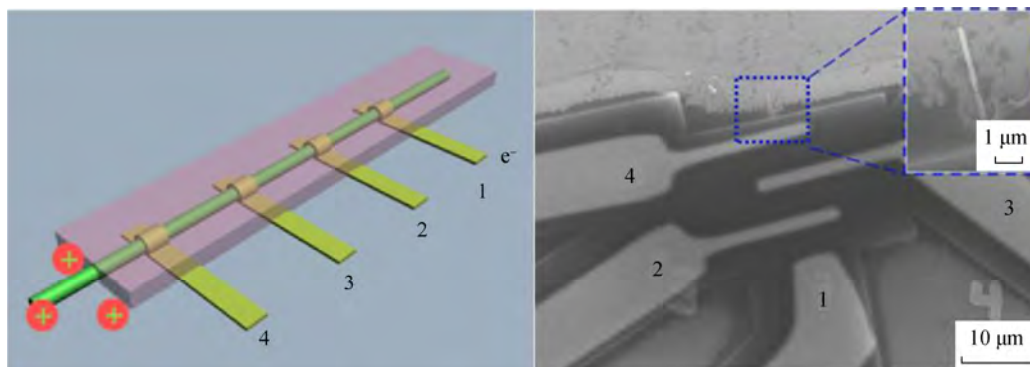
电作用下, 纳米线的离子电导率降低 2 个数量级, 但在经过浅充电后, 其电导又会回复到原来的值。这是由于在浅层充电时锂离子的嵌脱和脱出而导致的纳米线形貌的改变是可以逆转的(见图 9c)。该团队为了研究纳米线电极材料中锂/钠离子的输运机制, 又设计组装了多点接触型纳米线器件, 研究 2 种不同暴露状态的单根纳米线电化学过程: 以 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米线材料作为正极, 高定向热解石墨薄片材料作为负极, LiPF_6 作为电解液。装置 1 (图 10a 和图 10b) 为一根纳米线材料上连接 4 根电极, 除电极接触部分被 SU-8 光刻胶覆盖外, 其他部分与电解液直接接触。当以 1 号电极作为测试电极时, 可以发现 1–2 段的电导率下降了 96.5%, 而 2–3、3–4 段的电导率下降分别只有 9.2% 和 1.9%。结果表明, 锂离子在嵌入过程中会选择最短的路径, 优先在电极附近有丰富电子源的位置沿径向嵌入。在装置 2 (图 10c 和图 10d) 中, 仅纳米线的端部直接接触电解质, 其它部位均用 SU-8 光刻胶进行涂布。然而, 1 号电极作为测试电极时, 只有在纳米线的端部才能嵌入锂离子/钠离子。在锂离子嵌入后, 1–2、2–3 和 3–4 段的电导率分别下降了 3.5%、5.6% 和 11.6%。由于电子沿纳米线的轴向具有很高的迁移速

率, 所以限制电化学反应动力学的是锂离子低的轴向迁移速率。最终结果表现为: 距离末端越远的地方, 结构破坏越小, 电导率下降越少, 这种精巧的单根纳米线微型电池, 为研究电化学反应中电极材料的基本反应原理提供了极大的便利, 并加深了对反应机制的理解^[90]。

随后, Hu 等^[91]基于单根纳米线器件对复合纳米线储能材料的优化机制进行了一系列探究。合成了 MnO_2 、 rGO/MnO_2 、多孔 rGO/MnO_2 3 种纳米线, 并分别组装成单根纳米线电化学探针, 如图 11 所示。通过考察 3 种纳米线材料的电容, 离子扩散系数和电荷存储机制, 阐明了石墨烯在纳米级水平的性能和电极材料的电化学反应机制。通过将石墨烯卷绕包覆于 MnO_2 表面大大提升了 MnO_2 的电子电导率, 但却阻碍 MnO_2 与电解液完全接触。此外由于离子只能通过石墨烯与 MnO_2 纳米线之间的间隙输运, rGO/MnO_2 纳米线的离子输运速率也被很大程度地限制。通过在石墨烯中创建孔洞, 提高了 MnO_2 的电子电导率, 并且离子不仅可以通过石墨烯与 MnO_2 之间的间隙, 而且可以通过石墨烯中的孔洞进行传输。此外, 石墨烯中的孔隙足够大, 足以构成一个具有开放通道的离子传输的高度连续网络。



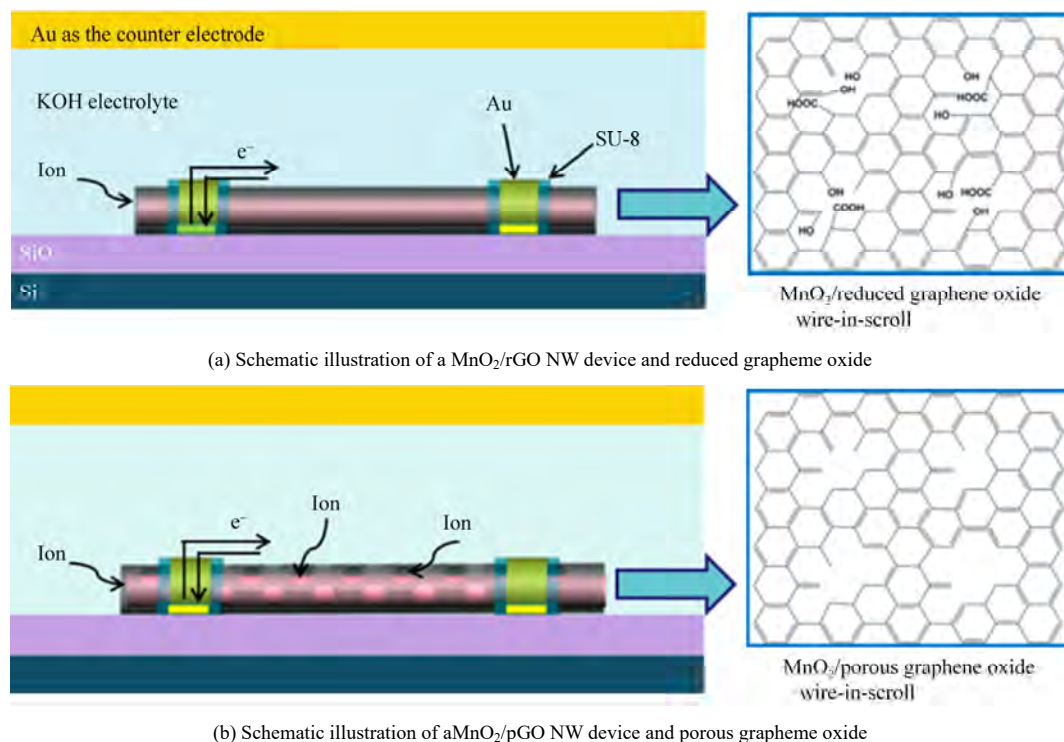
(a) Schematic and optical microscope image of the first configuration in which nanowire is fully immersed in the electrolyte



(b) Schematic and SEM image of the second configuration in which only the end of the nanowire is immersed in the electrolyte

图 10 单纳米单元电池揭示电子/离子输运规律^[90]

Fig. 10 Single nano-unit cell reveals electron/ion transport rule^[90]

图 11 单根纳米线器件示意图^[91]Fig. 11 Schematic illustration of single nanowire device^[91]

从研究角度进行分析, 单根纳米线器件巧妙地将宏观电极材料降至纳米线单体, 不仅将电化学反应界面局域至一维尺度, 而且将电极材料的电子和离子通道进行了有效的统一, 拓宽了纳米线材料的研究方法, 使得对纳米材料储能性质的研究深入到单一材料的尺度。通过把纳米材料构筑成纳米储能器件并应用于电化学研究, 实现了对单根纳米线电极材料的本征电化学性能测量, 准确地反映了电极材料在宏观条件下难以表征的诸多特性, 这对研究电极材料比容量衰减机制以及优化电极材料电化学性能具有重大意义。同时, 随着单根纳米储能器件的不断发展, 人们将有可能将其应用在芯片的集成电路中, 作为能量存储或转换的模块, 在智能微型化电子设备等相关领域发挥重要的作用。

3.2 叉指型微纳储能器件

微型储能器件已经被广泛应用在微型电子设备中。高性能的微型储能器件是发展微电子机械系统、微型生物传感器以及一些微型电子设备的关键, 这个新兴的领域与人们所熟知的二次电池技术、纳米材料以及制造技术息息相关。商业化的微型储能器件需要有以下的特点: 1) 高集成性, 在单位面积上具有高容量以及高功率性能, 以及足够在芯片上集成的尺寸; 2) 循环寿命长; 3) 封

装技术, 以防止电解液的泄露, 对于目前最顶尖的设备, 封装部分通常占据了 70% 的电池总体积; 4) 缩小内电阻, 增加器件的峰电流输出。为达到这些目标, 电池构型和电极的结构起到了至关重要的作用。从单根纳米线器件到微纳储能器件, 纳米线材料需要由一维拓展到三维聚集体, 其三维网络构筑与间隙/致密度控制机理研究, 决定了纳米线聚集体的负载量与电解液离子传输效率。随着电极厚度的增加, 单位面积的活性物质负载量提高, 从而会提高能量密度, 但与此同时, 电子和离子的纵向传输路径会增加, 使得功率密度降低, 如何制作兼顾高能量密度和高功率密度的微型储能器件已成为目前亟待解决的问题。

为实现高致密纳米线聚集体, Yang 等^[92]报道了一种利用电泳沉积的方法, 将纳米线沉积于预制的钛金属微电极上, 构筑成密集交织的纳米线网络, 再通过氨气高温氮化与电沉积, 得到 PEDOT 包覆的 TiON 纳米线正极与 VN 纳米线负极的非对称超级电容器, 该器件协同提升了单位面积的负载与电子传导特性, 在 1.8 V 的电压区间下, 获得了 $72 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面积比容量, 具有高功率密度与能量密度^[86]。对于钼系纳米线电池材料, 其半导体特性会极大限制纳米线网络的电输运能力, 而经过包覆改性后, 其径向离子传输受限也会极大影响纳米线网络的电化

学性能。因此,通过对纳米线三维聚集体载流子传输机理的深入研究,提升纳米线网络电子传导与电

解液离子径向传输的能力,有助于提升微纳储能器件的电化学性能。

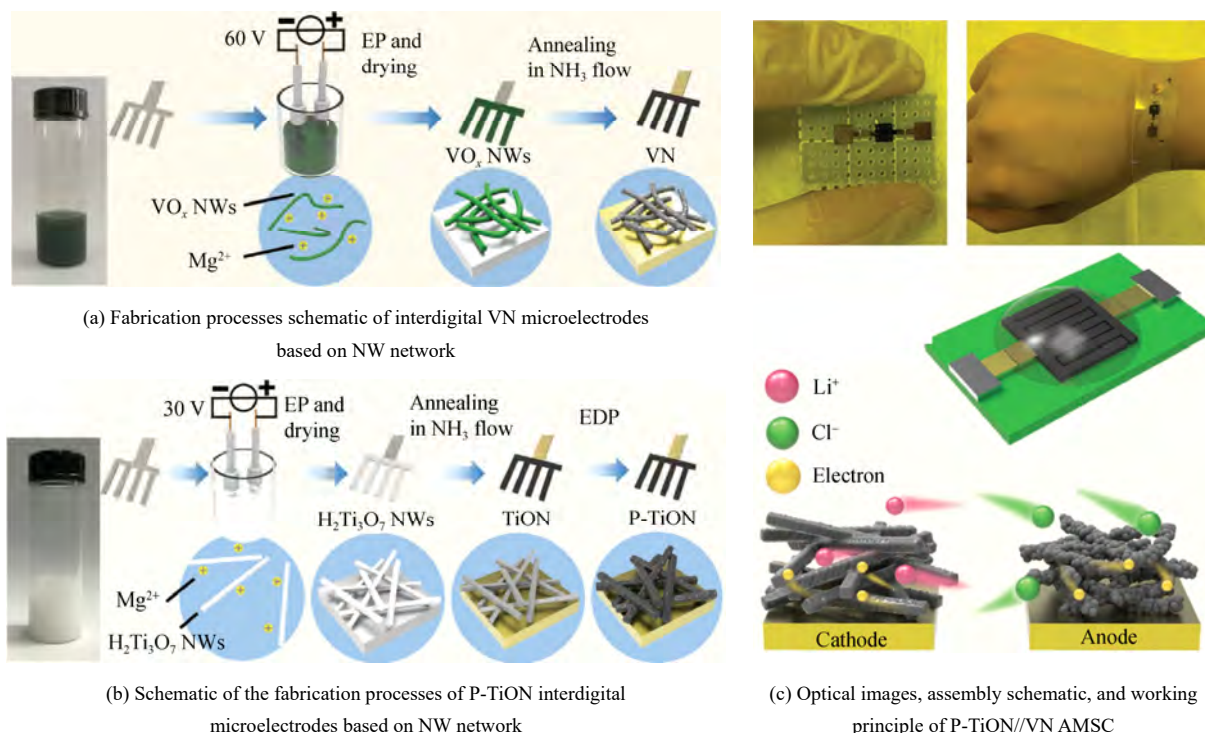


图 12 P-TiON/VN 微型超级电容器的制备示意图^[92]

Fig. 12 Fabrication process of P-TiON/VN AMSC^[92]

此外,电化学储能器件中界面阻抗问题也是亟需解决的关键科学与技术问题,对电化学反应有至关重要的影响。在芯片式电化学储能器件中,电极材料与集流体之间的界面接触问题尤为突出。但是传统的研究侧重于研究电极材料与电解质之间的界面问题,所以探究电极材料与集流体之间界面接触类型,并降低界面阻抗在芯片式电池的研究中具有重要意义。为了研究电极材料与集流体之间的接触电阻,Liu 等^[93]构筑了叉指型的纳米线薄膜电化学储能器件,通过非原位表征技术揭示了循环后 Zn-MnO₂ 电池中电极材料的物理和化学变化。其器件构筑原理图如图 12a 所示。在该研究工作中,分别以钛、金和热解碳作为集流体,测试了 $I-V$ 曲线,实验结果表明,二氧化锰纳米线可以与金集流体之间形成良好的欧姆接触。在浅放电/充电过程中,二氧化锰纳米线电导率呈单调降低/上升的趋势。图 11b 的原位 Raman 光谱表明,这一结果是由于在放电过程中 α -MnO₂ 转化为 MnOOH 和 Mn₃O₄。随着浅充电过程的进行,MnOOH 和 Mn₃O₄ 可逆地转化为 α -MnO₂。因此可以得出结论:相变和电导率降低是比容量降低的主要原因。此外,深

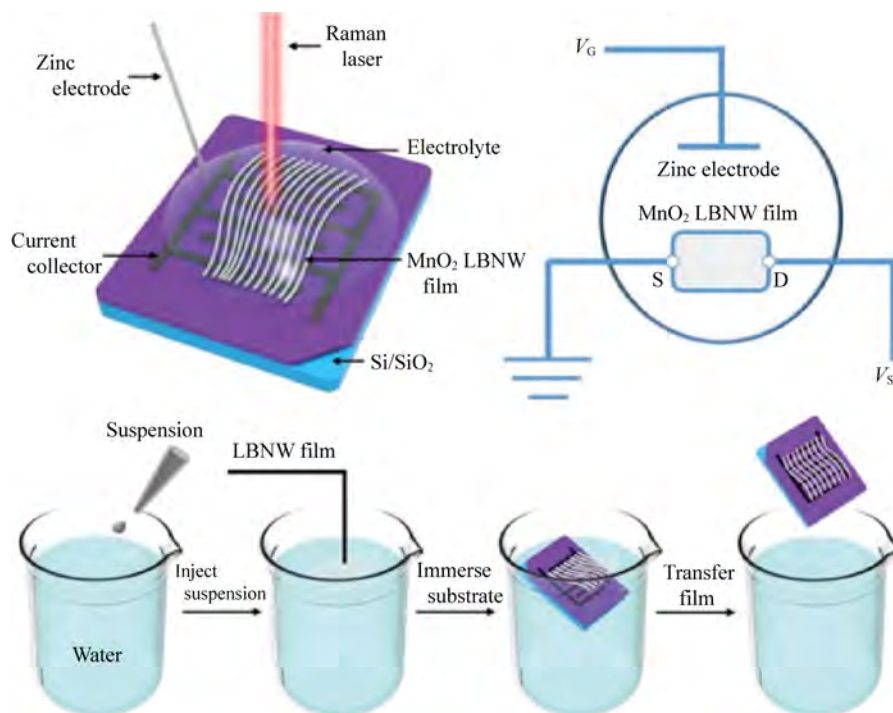
度放电后 α -MnO₂ 会永久地转变为 MnOOH 和 Mn₃O₄。在电解液中预先添加 Mn²⁺可以有效地保持高的电导率。

3.3 场效应储能芯片

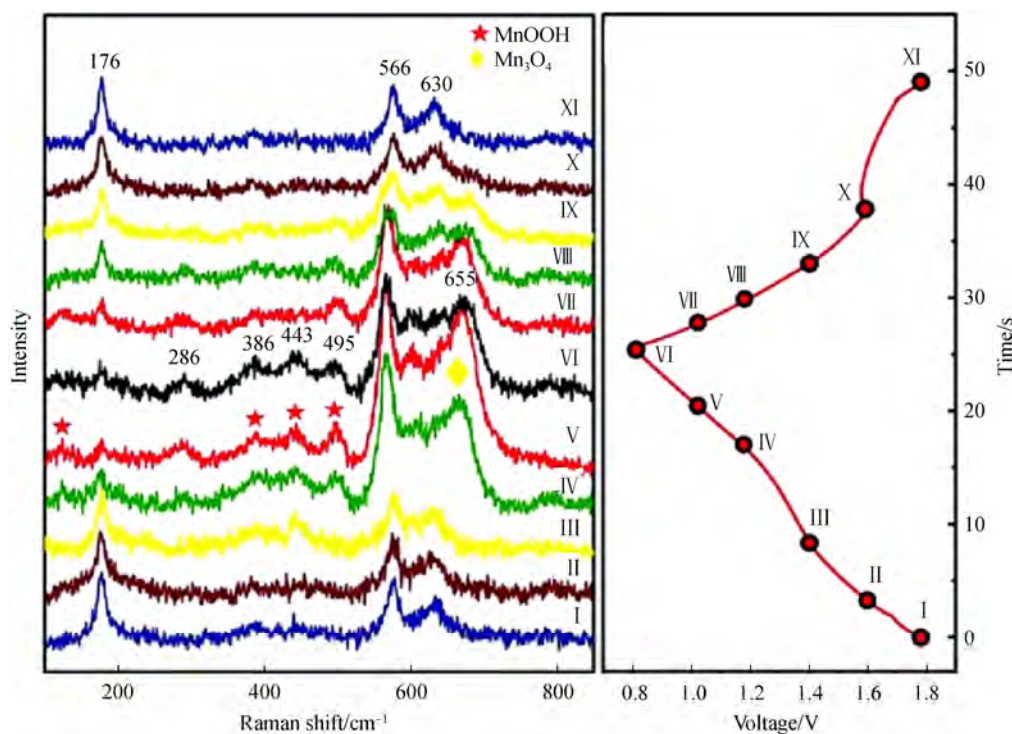
场效应广泛用于纳米电子器件,如用于逻辑电路和放大器的晶体管,电子相变和固/液界面的调制,以实现液门控界面超导电性。尽管将磁场与电化学储能器件结合使用已被证明可以提高储能器件性能,但它需要在器件中加入磁性成分,限制了其应用范围。目前,电场效应尚未集成到电化学储能器件中。尽管电化学储能装置在发生电荷转移时会改变电子特性,但电子态密度(EDOS)的调制与储能过程的直接联系尚不清楚^[94]。采用光刻、电子束曝光、金属蒸镀等半导体工艺制作出的场效应储能器件,可以在硅片表面构筑一个基于单根纳米线的电池模型。在该器件中,MnO₂ 作为被研究的正极材料,SU-8 用于覆盖金电极以防止电流泄漏和腐蚀。该器件与普通微型电化学器件不同的是可以通过硅片向体系施加背栅电压,调节 MnO₂ 纳米线的电化学性能。提出了调制材料 Fermi 能级结构实现储能芯片性能倍增的新思路,设计构

筑了一种场效应储能芯片新架构, 实现了电化学工况下材料 Fermi 面梯度的原位调控和性能提升。研究表明, 通过在储能材料中原位构筑梯度费米面结构, 拓宽了材料的嵌入能级。施加场效应后, 离子迁移速率提高 10 倍, 材料容量提高 3 倍以上, 这

一研究成果解决了 Fermi 面梯度对电化学反应影响机制不明确科学难题, 实现了纳米线容量与反应电势的协同提升, 填补了场效应储能芯片领域的空白, 为储能芯片在物联网等领域的应用奠定了科学基础。



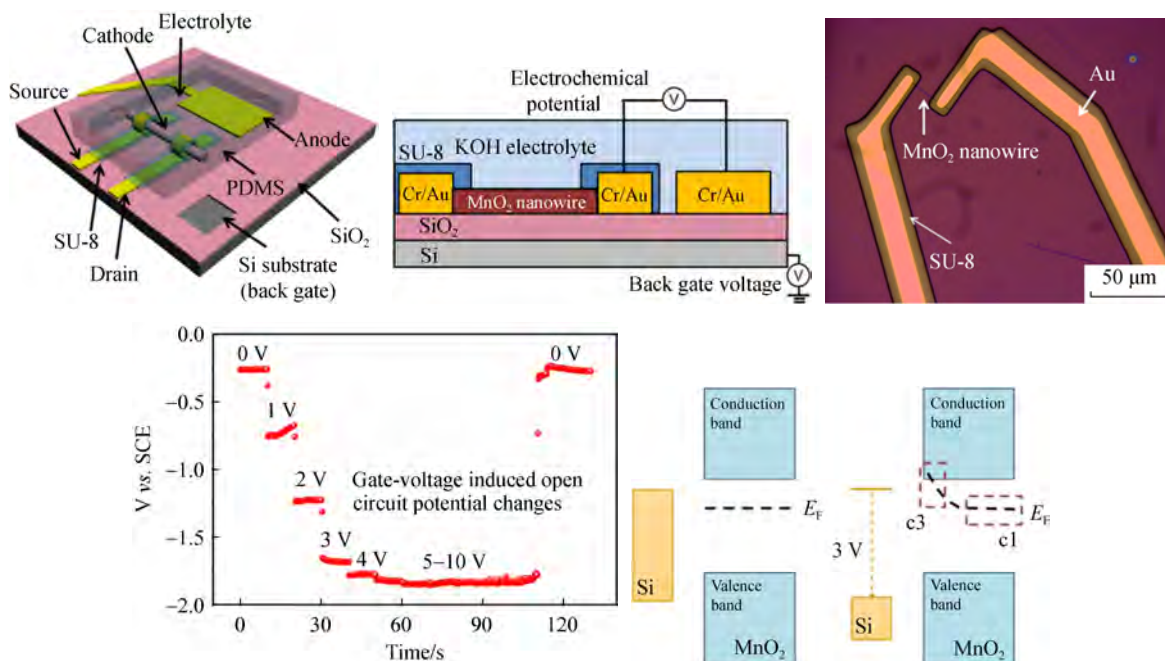
(a) Schematic diagram of the LBNW device layout



(b) *In situ* Raman characterization of LBNW devices

图 13 LB 纳米线器件的示意图及原位输运表征^[93]

Fig. 13 Schematic diagram and *in situ* transport characterization of the LBNW device^[93]

图 14 场效应储能芯片的示意图和机理^[94]Fig. 14 Configuration and mechanism of the field-effect energy-storage device^[94]

4 结论与展望

纳米线材料由于其独特的优势，在储能电池与器件中得到的广泛应用。本文综述了近年来纳米线材料的合成与制备技术的研究进展，讨论了纳米线材料在储能电池和器件中应用。尽管纳米线材料在合成和应用方面取得了许多重大进展，但其发展仍落后于要求。在推动基于纳米线储能设备的实际应用方面，仍存在许多挑战，未来的发展仍有很大的空间：

1) 由于纳米线的性能与其结构和尺寸有关，因此研究人员应结合化学、物理和材料科学的知识，深入研究微观过程和内部合成机理，将新思路 and 传统合成方法进行有效结合，开发一种有效的合成方法来精确控制其形态和尺寸。通过探索可控合成多元素或多相纳米线的方法，将赋予材料新的性能，扩大材料的多样性及其应用。此外，复杂纳米线结构(如同轴、多轴、多级、异质、核-壳、多壳纳米线、纳米线阵列等)的设计和合理装配也是另一个值得探索的方向。由于绿色化学的兴起，纳米线的合成也需要降低对环境和生态有害的溶剂使用量，实现原子经济。生物质纳米线也应该被更广泛地应用于储能领域。基于此，需要有更多的选择来调控电化学性能。此外，当前用于实际的纳米线产量较低，并且具有各种结构的纳米线制备仍然非常昂贵，在实现大规模产业化应用方面，还有相当长的路要走。

2) 未来理想的电化学储能装置将具有更高的功率密度和能量密度，更低的成本与更高的循环性能，新型储能装置的开发也需要新型纳米线作为材料。在理解基本原理和性能的基础上，有必要设计和构建一些新型的一维纳米材料适配于新型储能装置。随着计算机技术和数值模拟软件的发展，可利用大数据和其他手段协助新材料的设计，从而有效地节约资源。目前发展起来的机器学习能力为新材料的发现和可能的性能预测指明了一个新的方向。

参考文献:

- [1] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. Nat Chem, 2015, 7(1): 19–29.
- [2] BEIDAGHI M, GOGOTSI Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(3): 867–884.
- [3] 杨玉芬, 陈清如. 纳米材料的基本特征与纳米科技的发展[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(3): 22–27.
YANG Yufen, CHEN Qingru. China Powder Sci Technol (in Chinese), 2002, 8(3): 22–27.
- [4] TIAN B Z, ZHENG X L, KEMPA T J, et al. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources[J]. Nature, 2007, 449(7164): 885–889.
- [5] BAN C M, WHITTINGHAM M S. Nanoscale single-crystal vanadium oxides with layered structure by electrospinning and hydrothermal methods[J]. Solid State Ion, 2008, 179(27–32): 1721–1724.
- [6] HOCHBAUM A I, YANG P D. Semiconductor nanowires for energy conversion[J]. Chem Rev, 2010, 110(1): 527–546.

- [7] ZHOU G M, XU L, HU G W, et al. Nanowires for electrochemical energy storage[J]. *Chem Rev*, 2019, 119(20): 11042–11109.
- [8] HU P, ZHU T, WANG X P, et al. Highly durable $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1.63\text{H}_2\text{O}$ nanowire cathode for aqueous zinc-ion battery[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(3): 1758–1763.
- [9] WANG X Y, WANG X Y, HUANG W G, et al. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO_2 nanowire arrays[J]. *J Power Sources*, 2005, 140(1): 211–215.
- [10] YANG M, YOU H P, LIU K, et al. Low-temperature coprecipitation synthesis and luminescent properties of LaPO_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) nanowires and LaPO_4 : $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{LaPO}_4$ core/shell nanowires[J]. *Inorg Chem*, 2010, 49(11): 4996–5002.
- [11] VIVEKCHAND S R C, GUNDIAH G, GOVINDARAJ A, et al. A new method for the preparation of metal nanowires by the nebulized spray pyrolysis of precursors[J]. *Adv Mater*, 2004, 16(20): 1842–1845.
- [12] REN W H, ZHENG Z P, LUO Y Z, et al. An electrospun hierarchical LiV_3O_8 nanowire-in-network for high-rate and long-life lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(39): 19850–19856.
- [13] HSU P C, KONG D S, WANG S, et al. Electrolessly deposited electrospun metal nanowire transparent electrodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(30): 10593–10596.
- [14] XIAO X L, YANG L M, ZHAO H, et al. Facile synthesis of LiCoO_2 nanowires with high electrochemical performance[J]. *Nano Res*, 2012, 5(1): 27–32.
- [15] FU Q G, LI H J, SHI X H, et al. Synthesis of silicon carbide nanowires by CVD without using a metallic catalyst[J]. *Mater Chem Phys*, 2006, 100(1): 108–111.
- [16] XUE C S, LI H, ZHUANG H Z, et al. Synthesis of GaN nanowires with tantalum catalyst by magnetron sputtering[J]. *Rare Met Mater Eng*, 2009, 38(7): 1129–1131.
- [17] LI F, HE J B, ZHOU W L, et al. Synthesis of porous wires from directed assemblies of nanospheres[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(52): 16166–16167.
- [18] BECHELANY M, ABOU CHAAYA A, FRANCES F, et al. Nanowires with controlled porosity for hydrogen production[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(6): 2133–2138.
- [19] YUAN C Z, ZHANG X G, HOU L R, et al. Lysine-assisted hydrothermal synthesis of urchin-like ordered arrays of mesoporous $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires and their application in electrochemical capacitors[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(48): 10809–10816.
- [20] CHEN X, KNEZ M, BERGER A, et al. Formation of titania/silica hybrid nanowires containing linear mesocage arrays by evaporation-induced block-copolymer self-assembly and atomic layer deposition[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(36): 6829–6832.
- [21] YU Q A, LV J S, LI J T, et al. ZIF-mediated anchoring of co species on N-doped Carbon Nanorods as an efficient cathode catalyst for Zn–air batteries[J]. *Energy Environ Mater*, 2023, 6(3): e12389.
- [22] JIANG Y, WU Y E, ZHANG S Y, et al. A catalytic-assembly solvothermal route to multiwall carbon nanotubes at a moderate temperature[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(49): 12383–12384.
- [23] YAN M Y, WANG F C, HAN C H, et al. Nanowire templated semihollow bicontinuous graphene scrolls: designed construction, mechanism, and enhanced energy storage performance[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(48): 18176–18182.
- [24] CARUSO R A, SCHATTKA J H, GREINER A. Titanium dioxide tubes from sol–gel coating of electrospun polymer fibers[J]. *Adv Mater*, 2001, 13(20): 1577.
- [25] NIU C J, MENG J S, WANG X P, et al. General synthesis of complex nanotubes by gradient electrospinning and controlled pyrolysis[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 7402.
- [26] NI B, SHI Y A, WANG X. The sub-nanometer scale as a new focus in nanoscience[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(43): 1802031.
- [27] HU S, LIU H L, WANG P P, et al. Inorganic nanostructures with sizes down to 1 nm: a macromolecule analogue[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(30): 11115–11124.
- [28] ZHANG S M, LU Q C, YU B A, et al. Polyoxometalates facilitating synthesis of subnanometer nanowires[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(20): 2100703.
- [29] ZHANG S M, SHI H D, TANG J W, et al. Super-aligned films of sub-1 nm Bi_2O_3 -polyoxometalate nanowires as interlayers in lithium-sulfur batteries[J]. *Sci China Mater*, 2021, 64(12): 2949–2957.
- [30] LIU J L, LI Y Q, CHEN Z, et al. Polyoxometalate cluster-incorporated high entropy oxide sub-1 nm nanowires[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(50): 23191–23197.
- [31] MAI L Q, YANG F, ZHAO Y L, et al. Hierarchical $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$ heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance[J]. *Nat Commun*, 2011, 2: 381.
- [32] MAI L Q, XU X, HAN C H, et al. Rational synthesis of silver vanadium oxides/polyaniline triaxial nanowires with enhanced electrochemical property[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(11): 4992–4996.
- [33] 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 Lett*, 2010, 10(11): 4750–4755.
- [34] ZHAO Y L, XU L, MAI L Q, et al. Hierarchical mesoporous perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ nanowires with ultrahigh capacity for Li–air batteries[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109(48): 19569–19574.
- [35] LI N C. A high-rate, high-capacity, nanostructured tin oxide electrode[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 1999, 3(7): 316.
- [36] MAI L, HU B, CHEN W, et al. Lithiated MoO_3 nanobelts with greatly improved performance for lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2007, 19(21): 3712–3716.
- [37] CHAN C K, PENG H L, LIU G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(1): 31–35.
- [38] LEE H W, MURALIDHARAN P, RUFFO R, et al. Ultrathin spinel LiMn_2O_4 nanowires as high power cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(10): 3852–3856.
- [39] CAO Y L, XIAO L F, WANG W, et al. Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(28): 3155–3160.
- [40] LIU B, LUO T, MU G Y, et al. Rechargeable Mg-ion batteries based on WSe_2 nanowire cathodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(9): 8051–8058.
- [41] PAN H L, SHAO Y Y, YAN P F, et al. Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions[J]. *Nat Energy*, 2016, 1: 16039.
- [42] KUNDU D P, ADAMS B D, DUFFORT V, et al. A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode[J]. *Nat Energy*, 2016, 1: 16119.
- [43] WANG X P, XU X M, NIU C J, et al. Earth abundant Fe/Mn-based layered oxide interconnected nanowires for advanced K-ion full batteries[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(1): 544–550.
- [44] XU Y N, DENG X W, LI Q D, et al. Vanadium oxide pillared by interlayer Mg^{2+} ions and water as ultralong-life cathodes for

- magnesium-ion batteries[J]. *Chem*, 2019, 5(5): 1194–1209.
- [45] ZHU C B, YU Y, GU L, et al. Electrospinning of highly electroactive carbon-coated single-crystalline LiFePO_4 nanowires[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(28): 6278–6282.
- [46] LI H Q, ZHAI T Y, HE P, et al. Single-crystal $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanowires: A competitive anode with large capacity for aqueous lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(6): 1780–1787.
- [47] ZHANG X L, CHENG F Y, YANG J G, et al. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ porous nanorods as high-rate and long-life cathodes for Li-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(6): 2822–2825.
- [48] MAI L Q, DONG F, XU X, et al. Cucumber-like $\text{V}_2\text{O}_5/\text{poly}(3,4\text{-ethylenedioxythiophene})/\text{MnO}_2$ nanowires with enhanced electrochemical cyclability[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(2): 740–745.
- [49] WEI Q L, AN Q Y, CHEN D D, et al. One-Pot synthesized bicontinuous hierarchical $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ mesoporous nanowires for high-rate and ultralong-life lithium-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(2): 1042–1048.
- [50] ARMSTRONG A, ARMSTRONG G, CANALES J, et al. Lithium-ion intercalation into $\text{TiO}_2\text{-B}$ nanowires[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(7): 862–865.
- [51] SHEN L F, UCHAKER E, ZHANG X G, et al. Hydrogenated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanowire arrays for high rate lithium ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(48): 6502–6506.
- [52] WU H, CHAN G, CHOI J W, et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control[J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(5): 310–315.
- [53] MEDURI P, PENDYALA C, KUMAR V, et al. Hybrid tin oxide nanowires as stable and high capacity anodes for Li-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(2): 612–616.
- [54] RADWAN A, LIU Y L, QI Y Y, et al. Cycling stability of carbon coated $\text{Na}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ ultralong nanowires as a cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Mater Res Bull*, 2018, 97: 24–29.
- [55] JIANG Y, YANG Z Z, LI W H, et al. Nanoconfined carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ particles in mesoporous carbon enabling ultralong cycle life for sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(10): 1402104.
- [56] WEI Q L, JIANG Z Y, TAN S S, et al. Lattice breathing inhibited layered vanadium oxide ultrathin nanobelts for enhanced sodium storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(33): 18211–18217.
- [57] CAO Y L, XIAO L F, SUSHKO M L, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(7): 3783–3787.
- [58] FU L J, TANG K, SONG K P, et al. Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1384–1389.
- [59] YAN D, YU C Y, BAI Y, et al. Sn-doped TiO_2 nanotubes as superior anode materials for sodium ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(39): 8261–8264.
- [60] NI J, FU S D, WU C, et al. Superior sodium storage in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotube arrays through surface engineering[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(11): 1502568.
- [61] JI L W, GU M, SHAO Y Y, et al. Controlling SEI formation on SnSb -porous carbon nanofibers for improved Na ion storage[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(18): 2901–2908.
- [62] XIONG X Q, LUO W, HU X L, et al. Flexible membranes of MoS_2/C nanofibers by electrospinning as binder-free anodes for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 9254.
- [63] VO T N, KIM H, HUR J, et al. Surfactant-assisted ammonium vanadium oxide as a superior cathode for calcium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(45): 22645–22654.
- [64] AN Q Y, LI Y F, YOO H D, et al. Graphene decorated vanadium oxide nanowire aerogel for long-cycle-life magnesium battery cathodes[J]. *Nano Energy*, 2015, 18: 265–272.
- [65] TANG H, XU N, PEI C Y, et al. $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanowires as high-capacity cathode materials for magnesium-based battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(34): 28667–28673.
- [66] HE P, QUAN Y L, XU X, et al. High-performance aqueous zinc-ion battery based on layered $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanowire cathode[J]. *Small*, 2017, 13(47): 1702551.
- [67] YU Z J, KANG Z P, HU Z Q, et al. Hexagonal NiS nanobelts as advanced cathode materials for rechargeable Al-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(68): 10427–10430.
- [68] JAYAPRAKASH N, DAS S K, ARCHER L A. The rechargeable aluminum-ion battery[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(47): 12610–12612.
- [69] JIANG J L, LI H, FU T, et al. One-dimensional Cu_{2-x}Se nanorods as the cathode material for high-performance aluminum-ion battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(21): 17942–17949.
- [70] ZHAO Y L, HAN C H, YANG J W, et al. Stable alkali metal ion intercalation compounds as optimized metal oxide nanowire cathodes for lithium batteries[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(3): 2180–2185.
- [71] CLITES M, POMERANTSEVA E. Bilayered vanadium oxides by chemical pre-intercalation of alkali and alkali-earth ions as battery electrodes[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 11: 30–37.
- [72] YAN M Y, HE P, CHEN Y, et al. Water-lubricated intercalation in $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(1): 1703725.
- [73] PENG L L, ZHU Y E, PENG X, et al. Effective interlayer engineering of two-dimensional VOPO_4 nanosheets via controlled organic intercalation for improving alkali ion storage[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(10): 6273–6279.
- [74] ZHOU L M, LIU Q, ZHANG Z H, et al. Interlayer-spacing-regulated VOPO_4 nanosheets with fast kinetics for high-capacity and durable rechargeable magnesium batteries[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(32): 1801984.
- [75] DONG J, JIANG Y L, WEI Q L, et al. Strongly coupled pyridine- $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanowires with intercalation pseudocapacitance and stabilized layer for high energy sodium ion capacitors[J]. *Small*, 2019, 15(22): 1900379.
- [76] LI H, PENG L, WU D B, et al. Ultrahigh-capacity and fire-resistant LiFePO_4 -based composite cathodes for advanced lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(10): 1802930.
- [77] WANG T S, LIU Y C, LU Y X, et al. Dendrite-free Na metal plating/stripping onto 3D porous Cu hosts[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 274–281.
- [78] RAO S Q, WU R Z, ZHU Z, et al. Tellurium filled carbon nanotubes cathodes for Li-Te batteries with high capacity and long-term cyclability[J]. *Nano Energy*, 2023, 112: 108462.
- [79] TAN S S, JIANG Y L, NI S Y, et al. Serrated lithium fluoride nanofibers-woven interlayer enables uniform lithium deposition for lithium-metal batteries[J]. *Natl Sci Rev*, 2022, 9(11): nwac183.
- [80] LI H, WU D B, WU J, et al. Flexible, high-wettability and fire-resistant separators based on hydroxyapatite nanowires for advanced lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(44): 1703548.
- [81] ZHOU C, HE Q, LI Z H, et al. A robust electrospun separator modified

- with *in situ* grown metal-organic frameworks for lithium-sulfur batteries[J]. Chem Eng J, 2020, 395: 124979.
- [82] GE X S, ZHANG W H, SONG F C, et al. Single-ion-functionalized nanocellulose membranes enable lean-electrolyte and deeply cycled aqueous zinc-metal batteries[J]. Adv Funct Materials, 2022, 32(26): 2200429.
- [83] LIU W, LIU N, SUN J, et al. Ionic conductivity enhancement of polymer electrolytes with ceramic nanowire fillers[J]. Nano Lett, 2015, 15(4): 2740–2745.
- [84] LIU W, LEE S W, LIN D C, et al. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires[J]. Nat Energy, 2017, 2(5): 17035.
- [85] GAO L, WU N, DENG N P, et al. Optimized CeO₂ nanowires with rich surface oxygen vacancies enable fast Li-ion conduction in composite polymer electrolytes[J]. Energy Environ Mater, 2023, 6(1): e12272.
- [86] GAO L, LUO S B, LI J X, et al. Core-shell structure nanofibers-ceramic nanowires based composite electrolytes with high Li transference number for high-performance all-solid-state lithium metal batteries[J]. Energy Storage Mater, 2021, 43: 266–274.
- [87] DU L L, ZHANG B, DENG W, et al. Hierarchically self-assembled MOF network enables continuous ion transport and high mechanical strength[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(24): 2200501.
- [88] CHENG Y, SHU J, XU L, et al. Flexible nanowire cathode membrane with gradient interfaces and rapid electron/ion transport channels for solid-state lithium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(12): 2100026.
- [89] MAI L Q, DONG Y J, XU L, et al. Single nanowire electrochemical devices[J]. Nano Lett, 2010, 10(10): 4273–4278.
- [90] XU X, YAN M Y, TIAN X C, et al. *In situ* investigation of Li and Na ion transport with single nanowire electrochemical devices[J]. Nano Lett, 2015, 15(6): 3879–3884.
- [91] HU P, YAN M Y, WANG X P, et al. Single-nanowire electrochemical probe detection for internally optimized mechanism of porous graphene in electrochemical devices[J]. Nano Lett, 2016, 16(3): 1523–1529.
- [92] YANG W, ZHU Y X, JIA Z F, et al. Interwoven nanowire based on-chip asymmetric microsupercapacitor with high integrability, areal energy, and power density[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(42): 2001873.
- [93] LIU Q, HAO Z M, LIAO X B, et al. Langmuir-blodgett nanowire devices for *in situ* probing of zinc-ion batteries[J]. Small, 2019, 15(30): e1902141.
- [94] YAN M Y, WANG P Y, PAN X L, et al. Quadrupling the stored charge by extending the accessible density of states[J]. Chem, 2022, 8(9): 2410–2418.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



张泓, 武汉理工大学材料科学与工程学院在读博士研究生, 主要从事高性能固态电池研究, 包括聚合物/复合固态电解质的合成与设计、固态电池界面问题等。



麦立强, 武汉理工大学首席教授, 博导, 材料学院院长, 国家杰青, 长江学者, “万人计划”领军人才, 国家重点研发计划首席科学家。长期从事新能源材料与器件科学技术及应用研究。在 *Nature*、*Science* 等刊物发表 SCI 论文 555 篇, 参编《中国材料科学 2035 发展战略》1 部, 主持国家重大科研仪器专项等国家级项目 30 余项。以第一完成人获国家自然科学二等奖、何梁何利基金科学与技术创新奖、国际电化学能源科学与技术大会卓越研究奖(每年仅 2 人)。任国家重点研发计划“纳米科技”重点专项总体专家组成员、国家“十四五”材料领域指南编制专家。



徐林, 武汉理工大学研究员、博士生导师; 入选国家“万人计划”青年拔尖人才、湖北省“青年百人计划”、科技部“高效能源转换与存储无机材料创新团队”核心成员; *Energy Material Advances*、*eScience* 等国际学术期刊青年编委。从事纳米储能材料与器件研究, 特别是固态电池、水系电池、微纳电池及关键材料研究。荣获国家自然科学二等奖 1 项、教育部自然科学一等奖 1 项、湖北省自然科学一等奖 1 项、中国发明协会创新奖一等奖 1 项; 在 *Nature Nanotech.*、*Nature Commun.* 等期刊发表学术论文 100 多篇; 获得授权国家发明专利 10 余项。