

2016-10-28

## Construction and Sodium Storage Performance of Complex One-Dimensional Nanomaterials

Yuan-jie ZHANG

Wei LI

Xuan-peng WANG

Chao-jiang NIU

Li-qiang MAI

*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Hubei Wuhan 430070, China;* mlq518@whut.edu.cn

---

### Recommended Citation

Yuan-jie ZHANG, Wei LI, Xuan-peng WANG, Chao-jiang NIU, Li-qiang MAI. Construction and Sodium Storage Performance of Complex One-Dimensional Nanomaterials[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(5): 477-488.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160547

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss5/5>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160547

Artical ID:1006-3471(2016)05-0477-12

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(5): 477-488

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 复杂一维纳米材料的构筑及储钠性能

张远杰, 李威, 王选朋, 牛朝江, 麦立强\*

(材料复合新技术国家重点实验室, 武汉理工大学, 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 一维纳米材料因其独特的结构和物化性质而被广泛应用于能源存储与转换等领域. 钠离子电池由于钠资源储量丰富和成本低廉等特点而有望用于大规模能源存储. 随着能源需求的不断增长和研究的日益深入, 一维纳米材料也经历着结构从简单到复杂、性能从一般到优异的演变. 因此, 构筑结构复杂独特、储钠性能优异的一维纳米材料已成为储能领域的热点之一. 结合当前的研究热点和本课题组的研究进展, 本文重点阐述了有机酸辅助干燥法、水热法和静电纺丝法制备复杂一维纳米材料的详细机理及其储钠性能, 材料包括束状纳米线、介孔纳米管、豌豆状纳米管和离子预嵌入纳米带等, 并对它们的结构与储钠性能相关性进行了详细分析. 这为一维纳米材料后续的研究和应用提供了一定的指导和帮助.

**关键词:** 一维纳米材料; 复杂结构; 构筑机理; 储钠性能

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

随着能源紧缺和环境污染问题的日益突出, 开发新型绿色能源势在必行, 而绿色能源被广泛应用的前提是开发大规模能量存储系统, 并将新型绿色能源有效地并入日常电网<sup>[1-4]</sup>. 在大规模存储系统中, 电化学能源存储的新型储能器件——钠离子电池, 因其成本低廉、钠资源储量丰富等特点被认为是未来大规模能源存储系统的潜在候选者之一<sup>[1-2,5]</sup>.

在钠离子电池中, 因钠离子自身的尺寸较大, 其在嵌入和脱出的过程中对电极材料骨架结构会产生较大的冲击和破坏, 致使钠离子电池表现出较差的电化学循环性能. 纳米材料的构筑是当前解决材料在电化学循环过程中结构劣化的重要手段之一. 而一维纳米材料因能提供连续电子传输通道、较大的比表面积、较短的离子传输距离和稳定的骨架结构等特点而被广泛应用于钠离子电池中<sup>[2,6-11]</sup>.

简单的一维纳米材料按照形貌的不同可分为纳米线、纳米管、纳米带等. 随着现代合成技术的发展和研究的不断深入, 一维纳米材料的结构也从简单逐渐向复杂演变, 出现了诸如束状纳米线、

“Z”字型纳米线、纳米链、纳米枝、介孔纳米管、管中管、管中线、管中粒和离子预嵌入纳米带等复杂的一维纳米材料, 结构如图 1 所示. 不同形貌的一维纳米材料由于结构形貌的不同, 其合成、表征和性能也不尽相同. 然而有关复杂一维纳米材料的合成机理及应用的综述鲜有报道, 因此本文基于当前的研究热点, 以本课题组的研究工作为重点, 选取复杂一维纳米材料中具有代表性的几种, 即纳米线、介孔纳米管、豌豆状纳米管和离子预嵌入纳米带等, 重点阐述了这几种一维纳米材料的合成机理及其在储钠领域中的应用, 为后续一维纳米材料研究和应用提供一定的指导和帮助.

## 1 纳米线

纳米线是一维材料结构的典型代表之一, 其主要优势有: (1) 提供了连续的一维电子传输通道, 与颗粒相比极大提升了电子的输运能力; (2) 极大地缩短了离子扩散距离, 而离子扩散通过电极材料的时间( $t$ )与扩散距离( $L$ )和扩散系数相关( $D$ ):  $t \approx L^2/D$ . 因此纳米线径向扩散距离短的特性可有效提高电极材料的倍率性能; (3) 有效增大了电极材料与电解液的接触面积, 提升反应动力学特性; (4) 能较

收稿日期: 2016-06-07, 修订日期: 2016-09-28 \* 通讯作者, Tel: (86)13554628578, E-mail: mlq518@whut.edu.cn

科技部“国家重大科学研究计划课题”(No. 2013CB934103)、国家自然科学基金创新研究群体(No. 51521001)、国家自然科学基金杰出青年基金(No. 51425204)、国家国际科技合作专项(No. 2013DFA50840)资助

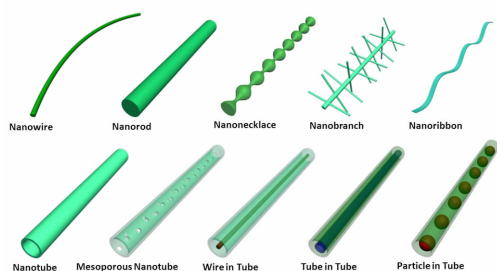


图 1 一维纳米结构按照形貌的分类

Fig. 1 The classification of one-dimensional nanostructures

好地适应体积膨胀和释放机械应力,使其循环寿命得以提升;(5)可直接生长在金属和碳基底表面形成有序的纳米阵列,实现无添加剂和无粘合剂应用;(6)可以结合每个单元的优势,构建复杂的多功能骨架模块;(7)具备天然的原位电化学探测优势;单根纳米线电极可以在排除宏体材料影响的条件下,对材料的电输运机理进行高精度和原位探测。因此,基于以上优势和制备工艺简单等特点,纳米线在储钠领域中被广泛研究与应用<sup>[12]</sup>。Liao 等人<sup>[13]</sup>通过两步水热法构筑了  $\text{VS}_2$  包覆的  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  纳米线阵列,用于钠离子电池,在 1 C 电流密度下,循环 100 周后,放电容量高达  $203 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Peng 等人<sup>[14]</sup>利用微乳液水热法合成出  $\text{RuO}_2$  包覆的  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  纳米线,用作钠离子电池正极

时,在 1 C 和 20 C 的电流密度下循环 1000 周后,放电容量仍高达  $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $95 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Liu 等人<sup>[15]</sup>利用溶剂热法合成出一种新型的  $\text{WS}_2$  纳米线,直径约为 25 nm,具有可扩展的内层的空间,用于钠离子电池负极时,当截止电压为 0.01 V 时,在  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下,放电容量为  $605.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,但此时发生的是不可逆的转换反应;当截止电压为 0.5 V 时,发生的是嵌入脱出反应,内部可扩展的空间不仅能够促进电子和离子的扩散,而且还能提供更多的反应活性位点,因而电化学性能优异,在  $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 1400 周,可逆容量为  $330 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Mai 课题组在纳米线材料的构筑与应用方面取得了众多进展,如 Wang 等人<sup>[16]</sup>通过有机酸辅助干燥法成功构筑了束状碳包覆  $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  纳米材料;Dong 等人<sup>[17]</sup>通过拓扑插层方法获得了独特的一维“Z”字型纳米线;Ren 等人<sup>[18]</sup>通过自牺牲模板法合成出基于一维纳米线的三维  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  纳米纤维;以上电极材料在钠离子电池中都表现出优异的电化学性能。

### 1.1 束状碳包覆纳米线

传统的水热法是制备纳米线的有效策略之一,然而在水热体系中,模板剂的使用和高温高压条件都会极大地增加水热反应的成本和危险系数。因此,具有低成本、低能耗和高安全性等特点的纳

表 1 储钠纳米线最新研究进展一览表

Tab. 1 The new advance on nanowires for sodium storage

Material	Synthesis method	Morphology	Size (nm)	Application	Electrochemical performance (current density/ $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ , cycle numbers, specific capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Ref
$\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$	hydrothermal method	nanowire	-	<i>In Situ</i> investigation	-	11
$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ coated with $\text{VS}_2$	hydrothermal method	nanowire arrays	~100	Anode for SIBs	1C, 100, 203	13
$\text{RuO}_2$ -coated $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$	microemulsion-mediated hydrothermal method	nanowire	~50	Cathode for LIBs	20C, 1000, 95	14
$\text{WS}_2$	solvothermal method	nanowire	~25	Anode for SIBs	1000, 1400, 330	15
$\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	organic acid-assisted method	bundled nanowire	150~500	Cathode for SIBs	100, 100, 118.2	16
$\text{Na}_{1.25}\text{V}_3\text{O}_8$	topotactic intercalation method	zigzag nanowire	~200	Cathode for SIBs	1000, 1000, 92	17
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	self-sacrificed method	3D nanofiber network	20-50	Cathode for SIBs	10C, 1000, 64.8	18

米线构筑策略是当前研究的热点之一. Wang 等人<sup>[16]</sup>通过简单的有机酸辅助干燥法成功构筑了束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线材料. 在此有机酸辅助干燥法中, 不需要额外的模板剂, 且采用低温搅拌干燥和后期煅烧相结合的策略, 在极大地降低了反应体系的成本、能耗的同时, 提高了实验的安全系数. 在此体系中草酸作为离子团组装的导向剂, 引导  $K_3V_2(PO_4)_3$  前驱体离子团的定向静电平衡组装, 形成有机-无机规则组装排列, 再经过高温烧结, 无机区域凝聚结晶, 有机区域分解碳化包覆在无机区域表面, 最终形成呈束状排列的碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线(图 2), 直径为 150 ~ 500 nm.

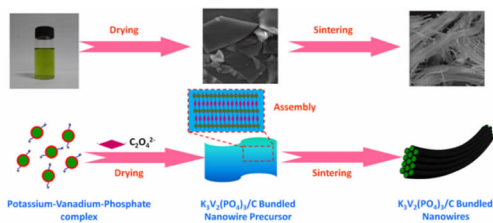


图 2 碳包覆束状  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线的形成机理示意图<sup>[16]</sup>

Fig. 2 Schematic illustration for the fabrication process and proposed formation mechanism of the  $K_3V_2(PO_4)_3/C$  bundled nanowires<sup>[16]</sup>

束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线作为钠离子电池正极材料时, 与  $K_3V_2(PO_4)_3$  块体材料相比, 展现出优异的倍率性能和循环稳定性. 在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, 束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线的初始放电比容量为  $119 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 3A), 经过 100 周循环后, 其容量保持率高达 94%, 而  $K_3V_2(PO_4)_3$  块体材料在同样条件下的容量保持率仅为 56.2%. 在倍率性能测试中, 束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线的倍率回复率可达 100%, 而  $K_3V_2(PO_4)_3$  块体材料仅有 60%(图 3B). 不仅如此, 在  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的高电流密度下, 经过 2000 周循环后, 其容量保持率分别高达 99%和 96%(图 3C), 单周容量衰减率分别仅有 0.0005%和 0.002%.

束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线之所以展现出优异的电化学储钠性能归因于其独特的形貌结构和稳定的晶体骨架结构(图 4). 首先, 束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线具有高度稳定的形貌骨架结构, 对其自身的循环稳定性起到了关键作用. 其次, 束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线结构具有一个合适的孔

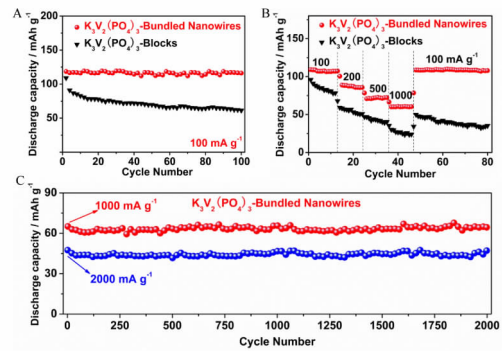


图 3 A. 束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线和块体材料在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能图; B. 束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线和块体材料的倍率性能; C. 束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线在电流密度为  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的长循环性能图<sup>[16]</sup>

Fig. 3 A. The Cycling performance of the  $K_3V_2(PO_4)_3/C$  bundled nanowires and blocks at current density of  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; B. Rate performance of the  $K_3V_2(PO_4)_3/C$  bundled nanowires and blocks; C. Long-life cycling performance of the  $K_3V_2(PO_4)_3/C$  bundled nanowires at  $1000$  and  $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  <sup>[16]</sup>

隙率和比表面积, 有利于提升  $\text{Na}^+$  扩散速率, 有效地增大了活性材料与电解液的接触面积, 并增加反应活性位点. 再次, 束状纳米线表面包覆的薄碳层, 不仅大幅提高了  $K_3V_2(PO_4)_3$  电极材料的电子电导率, 而且有效地抑制了纳米线在电化学过程中的膨胀、断裂和粉化以及纳米线之间的粘结和团聚等, 大大提升了电极材料的循环稳定性和倍率性能. 最后,  $K_3V_2(PO_4)_3$  材料具有一个高度稳定的晶体骨架结构, 其能够有效地适应在  $\text{Na}^+$  的电化学

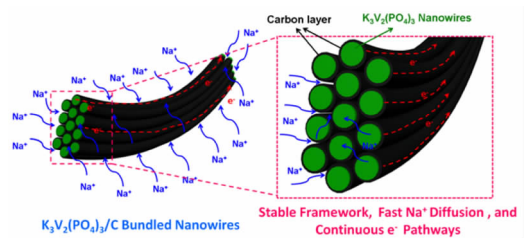


图 4 束状碳包覆  $K_3V_2(PO_4)_3$  纳米线结构性能相关性示意图: 稳定的骨架结构, 快速的  $\text{Na}^+$  扩散和较高的电子电导率<sup>[16]</sup>

Fig. 4 The structure-performance relationship of the  $K_3V_2(PO_4)_3/C$  bundled nanowires with stable framework, fast  $\text{Na}^+$  diffusion, and high electronic conductivity<sup>[16]</sup>



嵌入和脱出过程中所带来的晶体结构的振动、变形和膨胀,最终具有超长的循环寿命和超稳定的循环特性。

## 1.2 “Z”字型纳米线

尽管传统纳米线材料与块体等材料相比具有众多优势,然而传统纳米线材料在电化学反应过程中易发生自团聚和较大的体积变化(粉化和结构劣化),因此开发具有独特结构的纳米线材料,是储能领域的又一研究热点。为了克服传统纳米线材料在 $\text{Na}^+$ 嵌入/脱出过程中的自团聚等现象,Dong 等人<sup>[17]</sup>通过拓扑插层方法获得了独特的一维“Z”字型纳米线。首先,通过简单的水热法合成出前驱体 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米线,然后将前驱体和 $\text{NaOH}$ 、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等在溶液状态下混合均匀、干燥,之后在 $450^\circ\text{C}$ 空气气氛下煅烧5 h,即获得 $\text{Na}_{1.25}\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米线。在煅烧过程中,钠离子由于浓度差和能量最低原则,嵌入到 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米线中,占据八面体位置和四面体位置,形成与其结构类似的 $\text{Na}_{1.25}\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米线(后面简称为NVO)。与此同时,在CTAB的作用下,纳米线断开成纳米棒,之后自组装相互搭接形成“Z”字型,直径在200 nm

左右。如图5C所示。

“Z”字型纳米线(NVO-C2)作为钠离子电池正极材料时,展现出优异的电化学性能。在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,具有高达 $172.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,而NVO、NVO-C1和NVO-C3材料的放电比容量分别仅为 $83.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $154.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $126.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图6A)。在电流密度从 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $2000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的倍率测试中,NVO-C2同样具有优异的性能。尤其在 $2000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,NVO-C2仍拥有 $79.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,约为 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的一半(图6B)。而NVO、NVO-C1和NVO-C3分别仅为 $15.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $56.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $36.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $1000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,循环1000周,NVO-C2每周的容量损失率仅为0.0138%(图6C)。“Z”字型纳米线由于其独特的形貌、较大的比表面积,能够缩短离子的传输距离,同时抑制和缓冲循环过程中的自团聚和体积变化,保持形貌和结构的稳定,致使其具有优异的电化学储钠性能。

## 1.3 一维纳米线构成的三维纳米纤维

由一维纳米线构成的三维纳米纤维网络,不

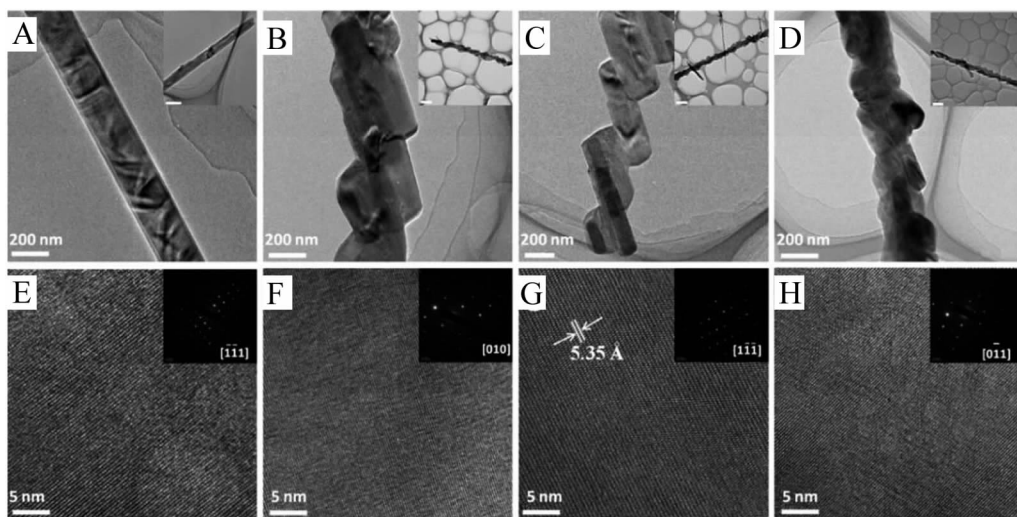


图5 CTAB 的量不同时,对应的产物形貌。图A、B、C、D分别为CTAB加入量为0、0.05、0.1、0.2 g的NVO的透射电镜(TEM)照片,记为NVO、NVO-C1、NVO-C2和NVO-C3;(A-D)中插入的图为不同标尺下的形貌图;图E、F、G、H分别对应为NVO、NVO-C1、NVO-C2和NVO-C3的高分辨透射图,其中插入的图为对应的选区电子衍射图及其晶带轴<sup>[17]</sup>

Fig. 5 Fig. 5 Morphologies of the  $\text{Na}_{1.25}\text{V}_3\text{O}_8$  (NVO) synthesized with different amounts of CTAB, namely, 0 g (NVO), 0.05 g (NVO-C1), 0.1 g (NVO-C2) and 0.2 g (NVO-C3). TEM images of simple NVO (A), NVO-C1 (B), NVO-C2 (C) and NVO-C3 (D). The insets in (A-D) show the morphologies in different scales (scale bars for the inset in (A): 200 nm; the insets in (B-D): 1 mm). HRTEM images of simple NVO (E), NVO-C1 (F), NVO-C2 (G) and NVO-C3 (H), and the corresponding SAED patterns are shown in the insets of (E-H) with the zone axis indicated<sup>[17]</sup>

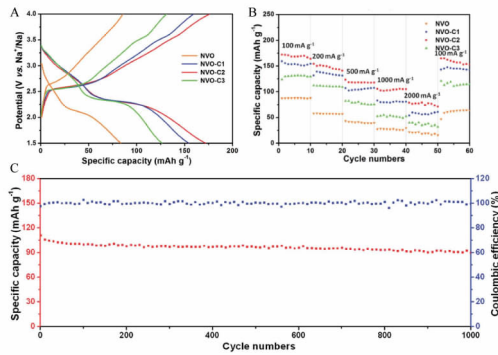


图 6 NVO-C1、NVO-C2、NVO-C3 和 NVO 用于钠离子电池正极的电化学性能。A. 样品在恒电流  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的充放电曲线图; B. 样品在电流密度从  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  到  $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的倍率性能图; C. 一维“Z”字型纳米线 NVO-C2 在  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的长循环图<sup>[17]</sup>

Fig. 6 Electrochemical performances of NVO-C1, NVO-C2, NVO-C3 and simple NVO as the cathode in sodium ion batteries. A. Galvanostatic charge-discharge curves of different samples at a current density of  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; B. Rate performance at various current rates from  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  to  $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; C. Charge-discharge cycling test of the NVO-C2 nanowire cathode at high current densities of  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  for 1000 cycles<sup>[17]</sup>

仅能够有效地利用一维纳米线沿径向的传输优势,而且能提供三维的离子和电子传导路径,从而有效地改善电极材料的储钠性能,因此得到广大科研工作者的青睐. Ren 等人<sup>[18]</sup>通过自牺牲模板法合成出由一维纳米线构成的三维  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  纳米纤维. 该三维纳米纤维的具体形成机理如图 7 所示:首先形成  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的微米球,在二甲基甲酰胺作为反溶剂的作用下,具备成核的条件. 经 Ostwald 熟化过程,微米球体表面逐渐转变为由纳米片组成的纳米花,纳米花作为自牺牲模板溶解再

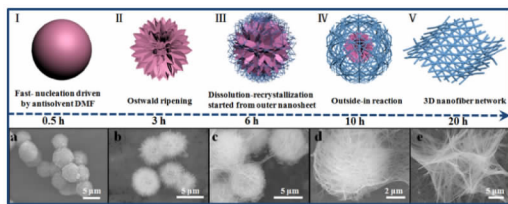


图 7 从纳米球到纳米纤维的自牺牲转化机理示意图<sup>[18]</sup>  
Fig. 7 Schematic illustrations of the time-dependent solvothermal reaction: self-sacrificed evolution mechanism from microsphere to nanofiber network<sup>[18]</sup>

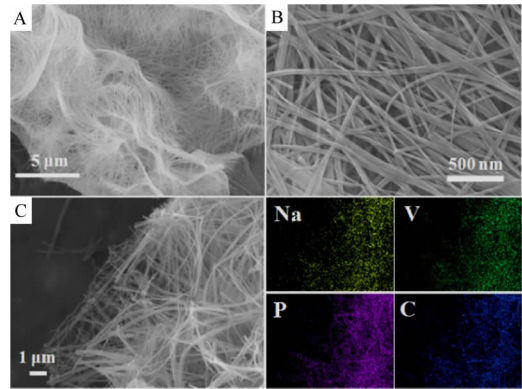


图 8 三维  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  纳米纤维的扫描电镜 (SEM) 照片 A. 小倍率; B. 大倍率; C. 三维  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  纳米纤维的 EDS 能谱图<sup>[18]</sup>

Fig. 8 SEM images (A, B) of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  nanofiber; EDS mapping images (C) of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  nanofiber<sup>[18]</sup>

结晶形成三维的  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  纳米纤维前驱体. 将获得的前驱体与葡萄糖混合均匀后再进行煅烧, 获得  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  三维纳米纤维网络, 其基本组成单元为分布均匀的  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  纳米线, 直径分布在  $20 \sim 50 \text{ nm}$ , 且 Na、V、P 和 C 元素在纳米线上均匀分布(图 8).

在钠离子半电池体系中, 该三维  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  纳米纤维(NVO-F)作为钠离子电池正极材料时, 在  $10 \text{ C}$  的电流密度下, 经过 1000 周循环, 其容

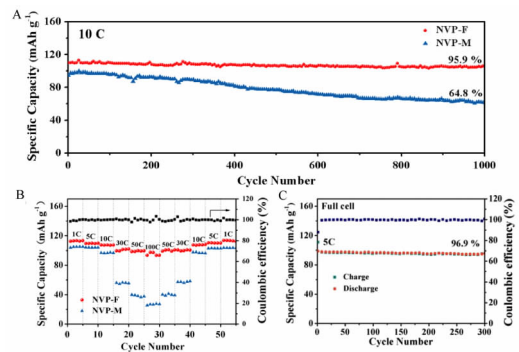


图 9 A. 电流密度  $10 \text{ C}$  时 NVP 纳米纤维和 NVP 微米花的循环性能; B. 电流密度从  $1 \text{ C}$  到  $100 \text{ C}$  时三维 NVP 纳米纤维和 NVP 微米花的倍率性能; C. 电流密度  $5 \text{ C}$  时 NVP 纳米纤维组装全电池的循环性能<sup>[18]</sup>

Fig. 9 A. Cycling performance of the NVP-F and NVP-M at  $10 \text{ C}$ ; B. Rate capability of the NVP-F and NVP-M electrodes from  $1 \text{ C}$  to  $100 \text{ C}$ ; C. The Cycling performance and its corresponding Coulombic efficiency of NVP-F as full cell cathode<sup>[18]</sup>

表 2 储钠纳米带最新研究进展一览表  
Tab. 2 The new advance on nanobelts for sodium storage

Material	Synthesis method	Morphology	Size (nm)	Application	Electrochemical performance (current density/ $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , cycle numbers, specific capacity/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Ref
$\alpha\text{-MoO}_3$	<i>In situ</i> hydrothermal method	nanobelt	55	<i>In situ</i> investigation	-	21
$\text{Na}_{11}\text{V}_3\text{O}_{79}$	Hydrothermal method	nanobelt	50-150	Cathode for SIBs	50, 190, 82	22
m- $\text{ZnV}_2\text{O}_6$	Microwave irradiation method	nanobelt	60	Anode for SIBs	10, 100, 246.9	23
Fe- $\text{VO}_x$	Hydrothermal method	nanobelt	~10	Cathode for SIBs	100, 50, 147	24

量保持率为 95.9%. 而同样用作钠离子半电池正极的微米花 (下简称 NVP-M), 其容量保持率仅为 64.8%(图 9A). 在倍率性能测试中在 1、5、10 和 50 C 电流密度下, 分别具有高达 113、110、108、102 和 98  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的放电比容量(图 9B). 在 100 C 的大电流密度下, 仍具有 94  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 约为 1 C 电流密度下容量的 83%. 当电流密度再次变为 1 C 时, 其容量仍为 113  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 约为理论容量的 95.7%. 不仅如此, 将三维  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  纳米纤维和  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  组装成钠离子全电池, 测试结果表明钠离子全电池

展现出优异的循环稳定性. 在 5 C 的倍率下其初始放电比容量可达 100  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 经过 300 周循环后的容量保持率高达 96.9%(图 9C). 三维  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  纳米纤维相比于微米花具有多层次立体的离子扩散通道, 连续的电子导电性, 优异的结构完整性, 因而表现出优异的电化学性能.

## 2 纳米带

纳米带也是一维材料的典型代表之一, 由于其独特的结构和性质而被广泛研究和应用. Nie 等人<sup>[19]</sup>通过软化学法合成  $\text{TiO}_2$  纳米带, 对其储锂性

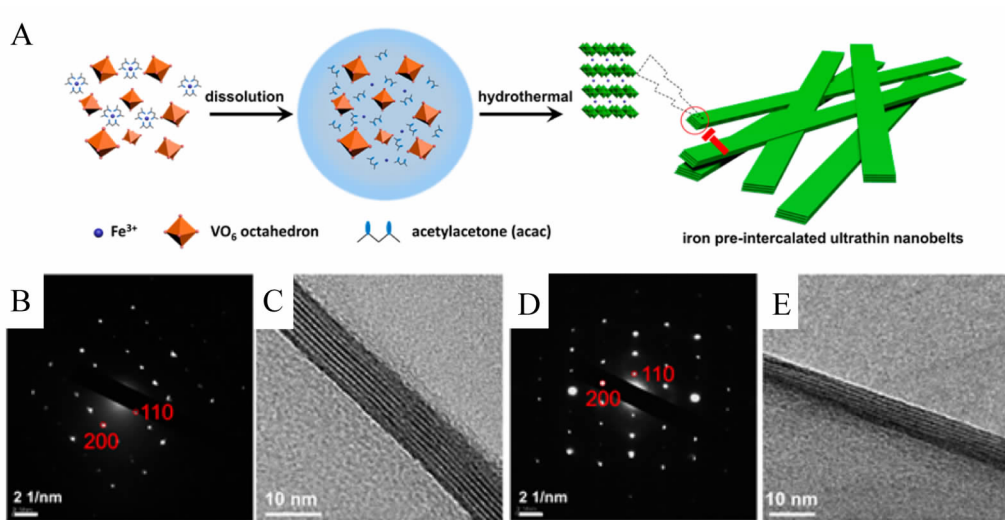


图 10 A. Fe- $\text{VO}_x$  超薄纳米带的合成过程示意图 (B, C)  $\text{VO}_x$  纳米带的选区电子衍射和 TEM 照片 (D, E) Fe- $\text{VO}_x$  超薄纳米带的选区电子衍射和 TEM 照片<sup>[24]</sup>

Fig. 10 A. Schematic formation process of the iron preintercalated vanadium oxide xerogel ultrathin nanobelts; B. SAED pattern of the  $\text{VO}_x$  nanobelt, selected region in C; C. Side-view HRTEM of a curled  $\text{VO}_x$  nanobelt edge; D. SAED pattern of Fe- $\text{VO}_x$  nanobelt, selected region in E; E. Side-view HRTEM of a curled Fe- $\text{VO}_x$  nanobelt edge<sup>[24]</sup>



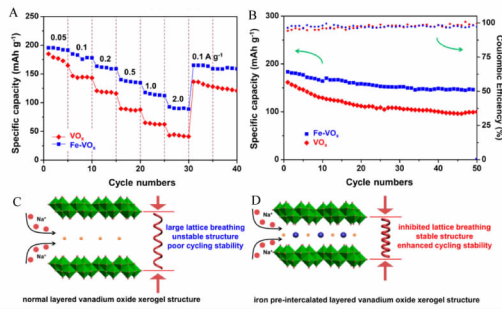


图 11 A. Fe-VO<sub>x</sub> 和 VO<sub>x</sub> 在不同电流密度下的倍率性能; B. Fe-VO<sub>x</sub> 和 VO<sub>x</sub> 在电流密度 0.1 A·g<sup>-1</sup> 下的循环性能; C-D. 层状钒氧化物结构的在预嵌入离子前后的示意图<sup>[24]</sup>

Fig. 11 A. Rate performance of Fe-VO<sub>x</sub> and VO<sub>x</sub>; B. Cycling performance of the Fe-VO<sub>x</sub> and VO<sub>x</sub> at a current density of 0.1 A·g<sup>-1</sup>; C-D. Schematic illustration of the layered vanadium oxide xerogel structure<sup>[24]</sup>

能进行了研究. Wei 等人<sup>[20]</sup>通过水热法合成出 Ag<sub>2</sub>O 颗粒/TiO<sub>2</sub> 纳米带, 用于近红外光催化分解有机污染物. Xia 等人<sup>[21]</sup>合成出 α-MoO<sub>3</sub> 纳米带, 设计制作了全固态微纳电池, 用原位透射电镜去观察探究 α-MoO<sub>3</sub> 纳米带在钠化和去钠化的电化学过程中形貌、尺寸、结构的变化, 对于深入理解电化学行为机理起到极大的促进作用. Yuan 等人<sup>[22]</sup>通过简易的低温水热法合成出纯相单晶 Na<sub>1.1</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7.9</sub> 纳米带, 用于钠离子电池正极时, 具有优异的倍率性能和循环性能, 循环 190 周后, 其可逆的放电比容量高达 173 mAh·g<sup>-1</sup>. Sun 等人<sup>[23]</sup>通过微波照射法合成出 (m)-ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 纳米带, 用在钠离子电池负极时, 具有

优异的循环性能, 在 10 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 可逆比容量高达 480.5 mAh·g<sup>-1</sup>.

Mai 课题组在这方面也做了有益的研究. Wei 等人<sup>[24]</sup>通过水热法得到了离子预嵌入的超薄钒氧化物纳米带 (Fe-VO<sub>x</sub>). 在水热条件下, 铁离子发生自嵌入, 嵌入到钒氧化物的层间 (图 10A). 选区电子衍射图谱和 TEM 晶格衍射条纹表明该 Fe-VO<sub>x</sub> 纳米带为沿 (200) 方向生长的单晶 (图 10B-E), 厚度为 10 nm 左右.

Fe-VO<sub>x</sub> 超薄纳米带作为钠离子电池正极材料时, 在 0.05 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 其放电比容量高达出 196 mAh·g<sup>-1</sup> (图 11A). Fe-VO<sub>x</sub> 纳米带在 1 A·g<sup>-1</sup> 和 2 A·g<sup>-1</sup> 的高电流密度下, 放电比容量分别为 118 mAh·g<sup>-1</sup> 和 92 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环性能和倍率性能均优于未预嵌入铁的钒氧化物 VO<sub>x</sub> (图 11A). Fe-VO<sub>x</sub> 超薄纳米带之所以展现出如此优异的电化学性能, 归因于 Fe 离子的嵌入和纳米带结构形成协同作用. 首先 Fe 离子的嵌入, 起到稳定结构的作用, 因而能抑制钒氧化物在钠离子嵌入脱出过程中的晶格收缩 (图 11D); 单晶纳米带沿 (002) 方向生长, 为 Na<sup>+</sup> 提供了特定的扩散方向, 提高扩散速率, 最终导致 Fe-VO<sub>x</sub> 超薄纳米带具有优异的循环稳定性和倍率性能 (图 11A-B).

### 3 纳米管

在一维材料结构中, 纳米管由于具有较大的比表面积和合适的内部空腔, 能够有效地增大反应物和活性物质的接触面积, 因而在储能、催化等领域均有重要应用. Zhang 等人<sup>[25]</sup>制备出碳纳米管

表 3 储钠纳米管最新研究进展一览表

Tab. 3 The new advance on nanotubes for sodium storage

Material	Synthesis method	Morphology	Size (nm)	Application	Electrochemical performance (current density/(mA·g <sup>-1</sup> ), cycle numbers, specific capacity/(mAh·g <sup>-1</sup> ))	Ref
MoS <sub>2</sub> @C	hydrothermal method	nanotube	500	Anode for SIBs	0.5 C, 200, 480	28
NaHTi <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	hydrothermal method	nanotube	10	Anode for SIBs	100, 100, 76.3	29
sulfur-doped TiO <sub>2</sub>	anodization method	nanotube arrays	80	Anode for SIBs	5C, 2500, 167	30
Na <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	electrospinning	mesoporous nanotubes	200	Cathode for SIBs	100, 1000, 97	31



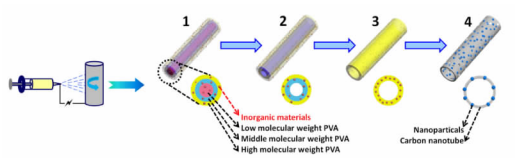


图 12 梯度热解静电纺丝法制备介孔纳米管的过程示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 12 Schematics of the preparation process of mesoporous nanotubes by gradient electrospinning and controlled pyrolysis method<sup>[31]</sup>

修饰玻碳电极并研究其对肼的电催化氧化性能. Ramanathan 等人<sup>[26]</sup>成功合成制备出金颗粒涂覆在碳纳米管上的生物传感器并探究其性能. Shang 等人<sup>[27]</sup>利用同轴静电纺丝的方法制备出具有芯-核结构的 TiN@MnO 同轴纳米纤维,并表现出优异的比电容性能. Zhang 等人<sup>[28]</sup>利用水热法合成出 MoS<sub>2</sub>@C 纳米管,在钠离子电池储能中,表现出

优异的电化学性能,在 0.5 C 电流密度下,循环 200 周,可逆容量高达 480 mAh·g<sup>-1</sup>. Wang 等人<sup>[29]</sup>通过低温水热法构筑了三维花状的 NaHTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 纳米管,用作钠离子电池负极时,其电化学倍率性能较好,在 50 mA·g<sup>-1</sup>、100 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下,可逆容量分别为 300.95 mAh·g<sup>-1</sup> 和 209.10 mAh·g<sup>-1</sup>. Ni 等人<sup>[30]</sup>通过阳极化处理的方法构筑了自支撑的硫掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,这种材料可直接用作电池电极材料,而不需要添加粘结剂和导电碳材料,同时提供了较大的比表面积和载流子直输通道,另外硫的掺杂提升了材料的电导率,因此在钠电储能中,其电化学表现优异,初始可逆容量高达 320 mAh·g<sup>-1</sup>,4400 周循环后的容量保持率为 91%,3.35 A·g<sup>-1</sup> 大电流密度下可逆容量为 167 mAh·g<sup>-1</sup>.

Mai 课题组在静电纺丝法制备纳米管方面取得了重要进展,Niu 等人<sup>[31]</sup>采用梯度热解静电纺丝法构筑了介孔纳米管、豌豆状纳米管等多种复杂纳米管结构,并将这些复杂纳米管结构从单金属氧化物,到

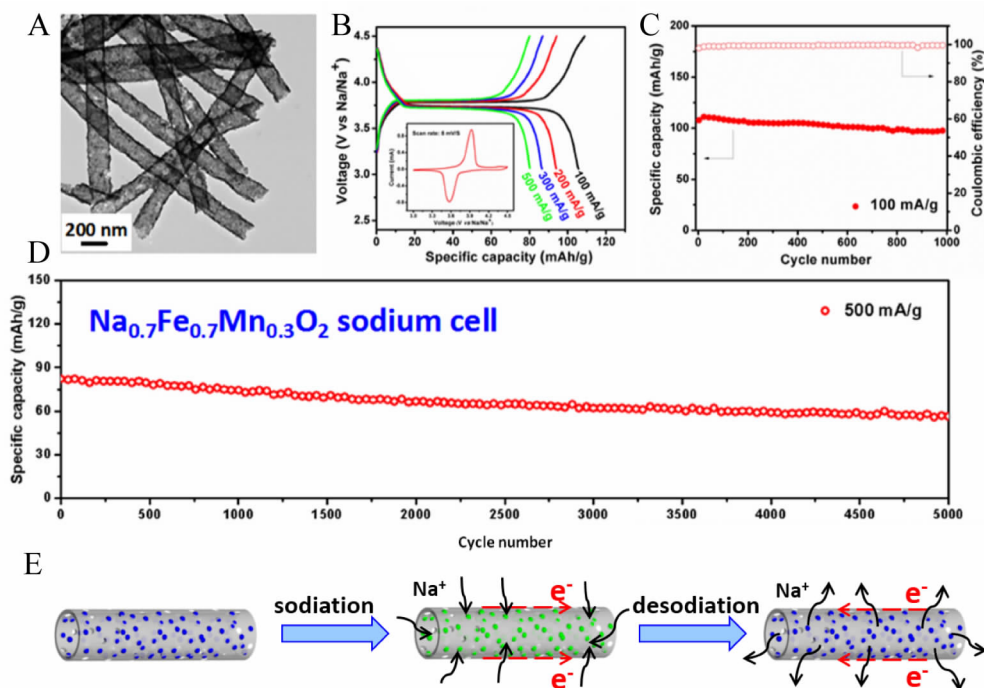


图 13 A. Na<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 介孔纳米管的 TEM 照片;B. 在 100,200,300,500 mA·g<sup>-1</sup> 下的充放电曲线. 插入图是在 3.0~4.5 V 电压窗口扫速为 5 mV·s<sup>-1</sup> 的 CV 图; C. 电流密度 100 mA·g<sup>-1</sup> 下循环性能图;D. 电流密度 500 mA·g<sup>-1</sup> 下长寿命循环图;E.介孔纳米管钠化/去钠化过程机理图<sup>[31]</sup>

Fig. 13 A. TEM image of Na<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> mesoporous nanotubes; B. Charge-discharge curves of Na<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> measured at 100, 200, 300 and 500 mA·g<sup>-1</sup>, respectively. The inset is the CV collected at a scan rate of 5 mV·s<sup>-1</sup> in the potential range 3.0 ~ 4.5 V; C. Cycling performance of Na<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> mesoporous nanotubes tested at 100 mA·g<sup>-1</sup>; D. Long-life cycling performance of Na<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> mesoporous nanotubes at 500 mA·g<sup>-1</sup>; E. Schematic representation of the sodiation and desodiation processes of mesoporous nanotubes<sup>[31]</sup>

双金属氧化物,再到多元素化合物进行了推广。

### 3.1 介孔纳米管

传统的静电纺丝技术是得到一维纳米线结构的重要手段之一,而纳米管的制备则通常受到同轴针头、溶液粘度等条件的限制,因此采用静电纺丝法制备纳米管受到了极大限制。为了克服这一缺点,Niu 等人<sup>[31]</sup>采用梯度热解静电纺丝法构筑了  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  介孔纳米管。其主要原理如图 12 所示:将三种不同分子量的聚乙烯醇与无机盐均匀混合,在很强的静电拉力作用下,低、中、高三分子量 PVA 不是混合在一起,而是在径向方向上分开成三层分布;静电纺丝后,不同分子量的聚乙烯醇由于各自粘度不同而呈梯度分布,而无机盐则均匀分布在整个纳米纤维上;将电纺后的纳米纤维在不同气氛、不同温度条件下进行煅烧,在升温过程中,在纳米线中心的低分子量 PVA 首先融化、裂解,并负载着无机盐逐渐向低分子量与中分子量 PVA 的边界方向移动,即在径向方向向外移动,开始形成纳米管;随着温度的继续升高,中间层的中分子量 PVA 融化、裂解,也负载着无机盐向高分子量 PVA 的边界方向移动,纳米管内径逐渐增大;最后,低、中、高三分子量 PVA 及无机盐都汇集在纳米管外层,形成纳米管;同时,由于低、中、高三分子量 PVA 的逐步裂解,形成介孔纳米管。

从 TEM 照片可以清晰看到  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  介孔纳米管直径非常均一,均为 200 nm 左右,且在管表面有大量的孔洞(图 13A)。该材料在 3.0 ~ 4.5

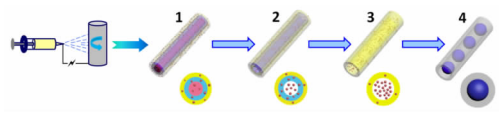


图 14 静电纺丝和可控热解法制备豌豆状纳米管的过程示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 14 Schematics of the preparation process of pea-like nanotubes by gradient electrospinning and controlled pyrolysis method<sup>[31]</sup>

V 的电压窗口内具有平滑的充放电曲线,表现出优良的可逆性(图 13B)。在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下其初始放电比容量为  $107.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,经过 1000 周循环后其容量保持率高达 90%(图 13C)。在  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的高电流密度下可稳定循环 5000 周,容量保持率为 75.1%(图 13D)。其优异的电化学性能归因于  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  介孔纳米管的高比表面积及其中含有的超薄的、均匀的、连续的介孔碳纳米管。其高比表面积有利于提高活性物质与电解液的有效接触面积,缩短钠离子的传输路径,进而提升介孔纳米管整体的充放电容量和循环稳定性。而介孔碳纳米管有利于提高活性材料的电导率,进而提高整个循环过程中的稳定性。另外从介孔纳米管钠化/去钠化过程机理图(图 13E)中可以清楚地观察到其管壁上均匀分布着大量的介孔,有利于缓冲充放电过程中钠离子嵌入和脱出时产生的应力变化,从而有利于保持整体的结构稳定性。

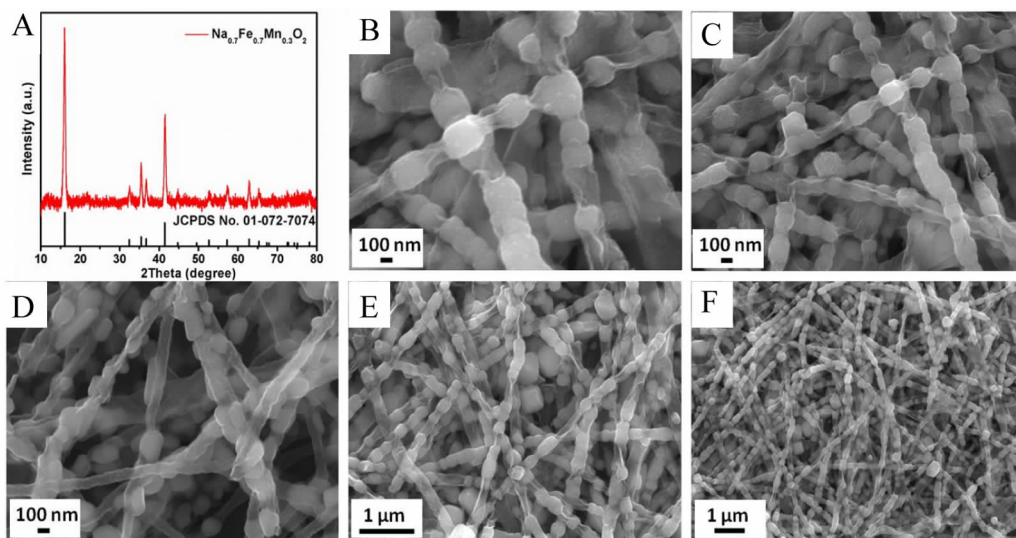


图 15 A.  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  豌豆状纳米管的 XRD 谱图; B-F. SEM 照片<sup>[31]</sup>

Fig. 15 XRD pattern (A) and SEM images (B-F) of  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  sphere-in-tube nanotubes<sup>[31]</sup>

### 3.2 豌豆状纳米管

此外,控制不同热解条件,Niu 等人<sup>[1]</sup>还构筑了  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  豌豆状纳米管结构.将电纺后的纳米纤维在空气环境下,直接放入已经升温到 300 °C 的马弗炉中,虽然低、中、高分子量的 PVA 是呈层状分布的(在复合物纳米线径向方向上,低分子量 PVA 聚集在中心;高分子量 PVA 分布在最外层;中分子量 PVA 在两者之间),但由于此时的保温温度均超过了三种 PVA 的分解温度,低、中、高三种分子量 PVA 同时快速裂解、收缩,一起迅速向外层边界方向移动,形成纳米管;同时来不及负载其中混合的无机盐,从而将无机盐遗留在纳米管中间的原来位置,再经高温热处理,就可形成豌豆状纳米管(图 14).

从图 15 看出,所制备的豌豆状纳米管形貌一致,管内球体颗粒分布均匀.XRD 图谱表明,获得的产物为纯相的  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ . SEM 照片表明  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  为豌豆状纳米管形貌,外部为纳米管,内部为  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  纳米颗粒.纳米管尺寸均匀,直径为 100 nm 左右,突出处包裹的纳米颗粒粒径均匀,直径为 200 nm 左右.

## 4 结 论

本文对束状碳包覆纳米线、“Z”字型纳米线、一维纳米线组成的三维纳米纤维、介孔纳米管、豌豆状纳米管和离子预嵌入纳米带等典型的复杂一维纳米材料的结构特征进行了阐述,详细介绍了有机酸辅助干燥法、水热法和静电纺丝法制备以上复杂一维纳米材料的构筑机理,并进一步综述了以上一维纳米材料作为钠离子电池电极材料时的电化学储钠性能,分析和探讨了此类复杂一维结构与其电化学储钠性能之间的相关性.此类复杂一维纳米材料之所以具有优异的电化学性能,是因为一维纳米材料能够提供连续的电子输运通道,较大的比表面积增大了与电解液的接触面积,缩短了离子扩散距离,抑制机械粉化,从而提高循环稳定性,提升倍率性能,延长循环寿命,达到优化储钠性能的目的.这为发展复杂一维纳米结构的构筑方法提供了新的思路,对高性能钠离子电池的开发和大规模储能系统的应用具有较强的指导意义.由此可见,复杂一维纳米材料的开发和储钠性能的研究仍将是储能领域的一大热点.同时此类一维纳米材料由于其独特的结构和性质,也

将会在催化、传感和原位表征等领域获得越来越广泛的应用.

### 参考文献 (References):

- [1] Luo W, Shen F, Bommier C, et al. Na-ion battery anodes: materials and electrochemistry[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(2): 231-240.
- [2] Slater M D, Kim D H, Lee E, et al. Sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 947-958.
- [3] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [4] Yang Z G, Zhang J L, Kintner-Meyer M, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 11(5): 3577-3613.
- [5] Pan H L, Hu Y S, Chen L Q, et al. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2338-2360.
- [6] Gu M, Kushima A, Shao Y Y, et al. Probing the failure mechanism of  $\text{SnO}_2$  nanowires for sodium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11): 5203-5211.
- [7] Guo Y G, Hu J S, Wan L J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(15): 2878-2887.
- [8] Ma X Y, Luo W, Yan M Y, et al. *In situ* characterization of electrochemical processes in one dimensional nanomaterials for energy storage devices[J]. *Nano Energy*, 2016, 24: 165-188.
- [9] Li H (李泓), Lv Y C (吕迎春). A review on electrochemical energy storage[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2015, 21(5): 412-424.
- [10] Liu J X (刘进轩), Xiang J (向娟), Tian Z Q (田中群), et al. Substrates made by electrodeposition for measuring electrical properties of one dimensional nanomaterials [J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2004, 10(1): 20-26.
- [11] 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 Letters*, 2015, 15(6): 3879-3884.
- [12] Mai L Q, Tian X C, Xu X, et al. Nanowire electrodes for electrochemical energy storage devices[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11828-11862.
- [13] Liao J Y, Manthiram A. High-performance  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nanowire arrays coated with  $\text{VS}_2$  nanosheets for sodium-ion storage[J]. *Nano Energy*, 2015, 18: 20-27.
- [14] Peng M H, Li B, Yan H J, et al. Ruthenium-oxide-coated sodium vanadium fluorophosphate nanowires as high-



- power cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015, 54 (22): 6452-6456.
- [15] Liu C Y, Zhang N, Kang H Y, et al. WS<sub>2</sub> nanowires as a high-performance anode for sodium-ion batteries [J]. *Chemistry-A European Journal*. 2015, 21(33): 11878-11884.
- [16] Wang X P, Niu C J, Meng J S, et al. Novel K<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C bundled nanowires as superior sodium-ion battery electrode with ultrahigh cycling stability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(17): 1500716.
- [17] Dong Y F, Li S, Zhao K N, et al. Hierarchical zigzag Na<sub>1.25</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanowires with topotactically encoded superior performance for sodium-ion battery cathodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(4): 1267-1275.
- [18] Ren W H, Zheng Z P, Xu C, et al. Self-sacrificed synthesis of three-dimensional Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nanofiber network for high-rate sodium-ion full batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 25: 145-153.
- [19] Nie C G(聂茶庚), Gong Z L(龚正良), Sun L(孙岚), et al. Lithium insertion into TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts synthesized by the "soft chemical" method[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2004, 10(3): 330-333.
- [20] Wei N, Cui H Z, Song Q, et al. Ag<sub>2</sub>O nanoparticle/TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructures with remarkable photo-response and photocatalytic properties under UV, visible and near-infrared irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 83-90.
- [21] Xia W W, Xu F, Zhu C Y, et al. Probing microstructure and phase evolution of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts for sodium-ion batteries by in situ transmission electron microscopy[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 447-456.
- [22] Yuan S, Liu Y B, Xu D, et al. Pure single-crystalline Na<sub>1.1</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7.9</sub> nanobelts as superior cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Advance Science*, 2015, 2(3), 1400018.
- [23] Sun Y, Li C S, Yang Q R, et al. Electrochemically active, novel layered m-ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanobelts for highly rechargeable Na-ion energy storage[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 205: 62-69.
- [24] 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 Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(33): 18211-18217.
- [25] Zhang H F(张宏芳), Sheng Q L(盛庆林), Zheng J B(郑建斌). Electroalytic oxidation of hydrazine at rutin carbon nanotubes modified electrode[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2011, 17(1): 107-111.
- [26] Ramanathan M, Patil M, Epur R, et al. Gold-coated carbon nanotube electrode arrays: immunosensors for impedimetric detection of bone biomarkers[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2016, 77: 580-588.
- [27] Shang C Q(商超群), Yang H Y(杨海燕), Zhou X H(周新红), et al. Preparation and electrochemical performance of TiN@MnO fibers coaxial electrospinning[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2012, 18(3): 257-263.
- [28] Zhang X Q, Li X N, Liang J W, et al. Synthesis of MoS<sub>2</sub>@C nanotubes via the kirkendall effect with enhanced electrochemical performance for lithium ion and sodium ion batteries[J]. *Small*, 2016, 12(18): 2484 - 2491.
- [29] Wang S, Wang W, Zhan P, et al. 3D flower-like NaHTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotubes as high performance anodes for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(32): 16528-16534.
- [30] Ni J F, Fu S D, Wu C, et al. Self-supported nanotube arrays of sulfur-doped TiO<sub>2</sub> enabling ultrastable and robust sodium storage[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(11): 2259-2265.
- [31] Niu C J, Meng J S, Wang X P, et al. General synthesis of complex nanotubes by gradient electrospinning and controlled pyrolysis[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7402



## Construction and Sodium Storage Performance of Complex One-Dimensional Nanomaterials

ZHANG Yuan-jie, LI Wei, WANG Xuan-peng, NIU Chao-jiang, MAI Li-qiang\*

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

**Abstract:** One-dimensional nanomaterials have been widely studied in energy storage and conversion fields because of their unique structure and physicochemical properties. Sodium-ion batteries are highly promising and attractive for large-scale energy storage due to the truly abundant sodium resources and low cost. With the growing demand of energy and deepening of research, the evolution of structures and properties of one-dimensional nanomaterials are also experiencing from simplicity to complexity and from ordinary to excellence. Therefore, constructing complex superior one-dimensional nanomaterials has become one of the hotspot in energy storage. Based on the new advance in this field and Mai group's work, this review focuses on the construction mechanism and sodium storage performance of complex one-dimensional nanomaterials. These nanomaterials include bundled nanowires, hierarchical zigzag nanowires, mesoporous nanotubes, pea-like nanotubes and ion pre-intercalated nanobelts, which are constructed by organic acid-assisted method, hydrothermal method and electrospinning method, etc. Meanwhile, the relationships between structure and sodium storage performance of complex one-dimensional nanomaterials are also discussed. The above mentioned progresses provide important guidance and assistance for the further development of one-dimensional nanomaterials.

**Key words:** one-dimensional nanomaterial; complex structure; construction mechanism; sodium storage performance