

晶格空位 ZnO 纳米棒的制备及其在镍锌电池中的应用

朱泽阳, 魏济时, 黄健航, 董向阳, 张鹏, 熊焕明

(复旦大学 化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433)

摘要: 作为绿色、高功率密度的二次电池, 镍锌电池的应用往往受限于负极材料性能的不足。本工作以乌洛托品(HMT)为模板剂, 通过溶胶-凝胶法合成与热退火处理制备了高性能 ZnO 纳米棒。透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)和红外光谱(FT-IR)数据分别揭示了 ZnO 纳米棒的微观形貌、晶型结构和表面官能团。X 射线光电子能谱(XPS)和电子顺磁共振(EPR)结果表明 ZnO 纳米棒中存在表层碳和晶格空位。Tafel 曲线和电化学阻抗等测试表明: 与 ZnO 商品相比, ZnO 纳米棒电极的腐蚀电流和电荷转移电阻分别降低了 40%和 62%。进一步研究发现, ZnO 纳米棒构筑的镍锌电池具有更好的循环性能, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 100 圈后, ZnO 纳米棒的容量保持率为 92%, 显著优于市售的 ZnO 粉末(32%)。

关键词: 镍锌电池; 晶格空位; ZnO 纳米棒; 负极材料; 电化学性能

中图分类号: TQ15 文献标识码: A

Preparation of ZnO Nanorods with Lattice Vacancies and Their Application in Ni-Zn Battery

ZHU Zeyang, WEI Jishi, HUANG Jianhang, DONG Xiangyang, ZHANG Peng, XIONG Huanming

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: As a type of environmental benign secondary battery with high power density, Ni-Zn battery is often limited by the weakness of negative electrode materials in the applications. In this work, ZnO nanorods (NRs) with high performance were synthesized by Sol-Gel process with hexamethylenetetramine (HMT) as template and subsequent thermal annealing treatment. Morphology, crystalline structure and surface functional groups of ZnO NRs were characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray powder diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), respectively. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electron paramagnetic resonance (EPR) measurements reveal that ZnO NRs have carbon layers on the surface and vacancies in the lattice. Tafel tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) show that the corrosion current and charge transfer resistance of ZnO NRs-based electrodes are reduced by 40% and 62%, respectively, compared with commercial ZnO. Further investigation show that Ni-Zn batteries fabricated with ZnO NRs have better cycling performances. After 100 cycles at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the capacity retention rate of ZnO NRs is 92%, which is significantly higher than that of commercial ZnO powder (32%).

Key words: nickel-zinc battery; lattice vacancy; ZnO nanorod; anode material; electrochemical performance

收稿日期: 2019-05-05; 收到修改稿日期: 2019-07-26

基金项目: 国家自然科学基金(21975048, 21771039); 上海科学技术委员会(19DZ2270100)

National Natural Science Foundation of China (21975048, 21771039); Shanghai Science and Technology Committee (19DZ2270100)

作者简介: 朱泽阳(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 15210220045@fudan.edu.cn

ZHU Zeyang (1992-), male, Master candidate. E-mail: 15210220045@fudan.edu.cn

通讯作者: 熊焕明, 教授. E-mail: hmxiang@fudan.edu.cn

XIONG Huanming, professor. E-mail: hmxiang@fudan.edu.cn

随着传统化石能源的不断消耗,能源和环境问题得到了人们广泛的关注。太阳能、风能等作为绿色、可再生能源,可以有效缓解能源与环境问题^[1]。然而,这些绿色能源具有间断性、不稳定性、地域性等不足,需要高效的能量存储系统来实现其可用价值,例如使用超级电容器^[2-4]、二次电池^[5-7]等进行绿色能源的存储和运输。然而,现有的二次电池都存在明显的局限性,譬如锂电池受限于易燃的有机电解液、高昂的制造成本和有限的锂矿资源;铅酸电池的短板则来自于能量密度与功率密度的不足以及对环境的污染;而较低的工作电压与功率密度也一直制约了镍氢电池的实际应用。与这些电池体系相比,镍锌电池具有功率高、电极材料资源丰富、安全性能优异等优点,被认为是锂电池、铅酸电池和镍氢电池的有力竞争者与替代品^[8-9]。

近年来,氧化锌(ZnO)由于高的理论容量($659 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)与低廉的价格而被广泛应用于商用镍锌电池^[10-11]。但其易溶解与导电性差等缺点一直是亟待解决的难题^[12-13]。迄今为止,研究人员报道了多种优化策略:一是构建合适的微观结构。例如,一维结构的 ZnO 纳米材料(包括纳米管、纳米线与纳米棒等)有利于电子的转移和电解液的渗透,可以有效提升活性材料的利用率^[14];二是与碳材料进行复合。例如, Li 等^[11]将少量碳引入 ZnO 负极中,增强了电池的导电性能并有效限制了 ZnO 的溶解,延长了电池的循环寿命;三是构筑晶格空位。Xie 等^[15]通过密度泛函理论计算,证明材料中的氧空位可导致电荷分布不均匀,形成面内局域电场,有利于电池循环中离子或电荷的扩散迁移。Huang 等^[16]发现电极材料中锌空位可以提供更大的接触界面并活化更多的反应位点,进而提升材料的倍率性能。

以上研究表明,合适的微观结构、少量的碳材

料复合、内部的晶格空位都能够有效地改良 ZnO 电极材料的性能。本工作把以上策略融为一体,通过溶胶-凝胶法合成与热退火处理相结合,获得具备三方面优点的 ZnO 纳米材料,简单高效地提升 ZnO 材料的电化学性能,针对镍锌电池负极材料性能不足的问题,提出有效的解决方案。

1 实验方法

1.1 实验试剂

氧化锌(ZnO, 99%, 上海泰坦科技集团); 聚四氟乙烯乳液(PTFE, 60%, 杜邦); 一水合氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, AR, 上海阿拉丁); 乙炔黑(ACET, 99.9+%, 国药集团); 锌粉(Zn, 99.9%, Sigma-Aldrich); 六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 乌洛托品(HMT), 氢氧化钾(KOH), 氟化钾(KF)和氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)均为分析纯, 购于国药集团。

1.2 ZnO 纳米棒的制备

如图 1, 通过蠕动泵以 $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的滴速向 $150 \text{ mL } 2.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 乌洛托品水溶液中滴加 $150 \text{ mL } 4.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 硝酸锌水溶液, $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热反应 10 h。冷却至室温后, 过滤反应液得到白色固体。用去离子水清洗三遍, 以除去未反应的原料, 在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h, 即可得到白色粉末。在氮气的保护下, 将白色粉末置于管式炉中, 以 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧 2 h, 之后以 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降至室温, 得到灰白色的 ZnO 纳米棒粉末(ZnO NRs, 图 1 插图)。

1.3 结构及形貌表征

以 200 kV 加速电压进行场发射透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20 S-Twin)的观测。通过 X 射线衍射仪(XRD, SMART CCD), 以 $\text{CuK}\alpha$ 射线($\lambda=0.1542 \text{ nm}$)测量样品的晶型。使用红外光谱仪(FT-IR,

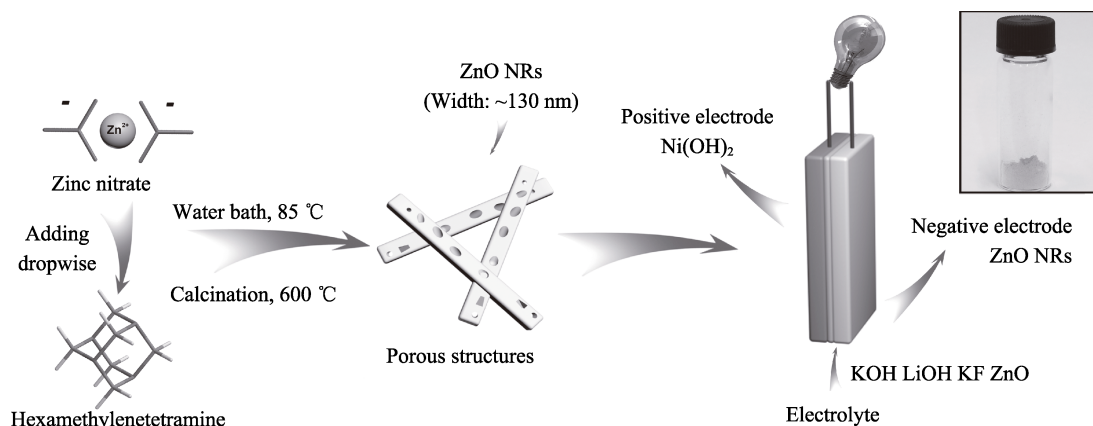


图 1 ZnO 纳米棒的制备以及电池组成示意图, 插图为 ZnO 纳米棒粉末照片

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of ZnO NRs and the Ni-Zn battery with inset showing the photograph of ZnO NRs

Nicolet iS10)测量样品中含有的官能团。在空气气氛中,使用热失重分析仪(TGA8000)以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度测量样品的热重曲线。采用拉曼光谱仪(XploRA microraman system)表征样品的结构。使用X射线光电子能谱(XPS, PHI 5000C&PHI 5300)获取样品的结构与表层元素种类等信息。在常温下,采用电子顺磁共振波谱仪(EPR, ELEXSYS E580),检测材料的晶格空位。通过扫描电镜(SEM, Phenom Prox)观察电极片活性材料充放电前后的形貌变化。

1.4 电池组装与电化学性能测试

在三电极体系下,使用辰华电化学工作站(CH Instruments 660E)进行循环伏安曲线、Tafel 曲线以及电化学阻抗测试。其中以 Hg/HgO 电极为参比电极,涂有活性炭的 316L 不锈钢网为对电极。以 ZnO 商品或 ZnO 纳米棒作为电极活性材料,锌粉和乙炔黑为导电剂,PTFE 乳液为粘合剂,按 75:10:10:5 的质量比,制得工作电极。电解液为 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH, $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiOH $\cdot\text{H}_2\text{O}$, $0.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KF 和过量 ZnO (加至底部存有适量氧化锌沉淀且不再溶解)的混合水溶液。

使用 Ni(OH)₂ 为正极材料,乙炔黑为导电剂,PTFE 乳液为粘合剂,以 8:1:1 的质量比,制得正极浆料。为了充分发挥负极的性能,镍正极的容量需是锌负极的三倍以上。以 ZnO 商品或 ZnO 纳米棒为负极,电解液成份不变,分别组装 Ni(OH)₂//Commercial ZnO 和 Ni(OH)₂//ZnO NRs 两种镍锌电池。将电池静置 24 h 后,以 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度充电 6 h,然后在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下放电至 1.2 V,充放电循环 10 圈来活化电极材料并用蓝电电池测试系统(CT2001A)测试镍锌电池性能。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图 2 为两种 ZnO 的透射电镜照片。ZnO 商品(图 2(a))的粒径为 100~300 nm。从图 2(b)中可以看到 ZnO 纳米棒长约 2 μm ,宽约 130 nm。大的长宽比,有利于电解液的浸润,提升活性材料的利用率^[14]。图 2(c)表明 ZnO 纳米棒具有明显的核壳结构并且棒上分布着大小不一的孔,这种孔结构有利于离子的快速迁移^[8]。此外,从 ZnO 纳米棒的高分辨透射电镜(图 2(d))中可以看出:其外层的晶格间距为 0.34 nm,对应碳结构的(002)晶面;其内层的晶格间距为 0.26 nm,对应 ZnO 的(101)晶面^[17]。这表明 ZnO 纳米棒具有表层碳包覆结构。

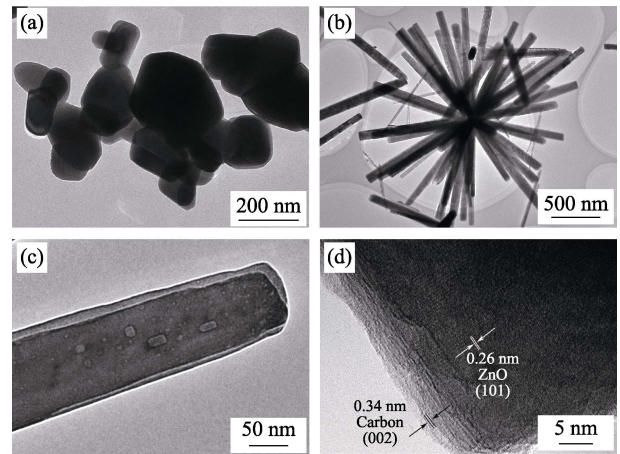


图 2 (a) ZnO 商品和(b~d) ZnO 纳米棒的透射电镜照片
Fig. 2 TEM images of (a) commercial ZnO and (b-d) ZnO NRs

采用 XRD 测定 ZnO 的晶型。如图 3(a), ZnO 商品和 ZnO 纳米棒与标准谱(JCPDS 00-036-1451)相一致,说明两者都属于六方纤锌矿结构,为 P63mc 空间群。ZnO 纳米棒的 XRD 图谱中 $2\theta=32.2^{\circ}, 34.9^{\circ}, 36.7^{\circ}, 48.0^{\circ}, 57.0^{\circ}, 63.3^{\circ}, 66.8^{\circ}, 68.4^{\circ}, 69.5^{\circ}$ 处的峰分别对应于纤锌矿 ZnO(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201)晶面^[18]。此外,前驱体在 $2\theta=43.51^{\circ}$ 和 44.17° 处的两个弱峰表明其含有少量的 Zn(OH)₂^[19]。而经过热退火处理的 ZnO 纳米棒则不含有 Zn(OH)₂。

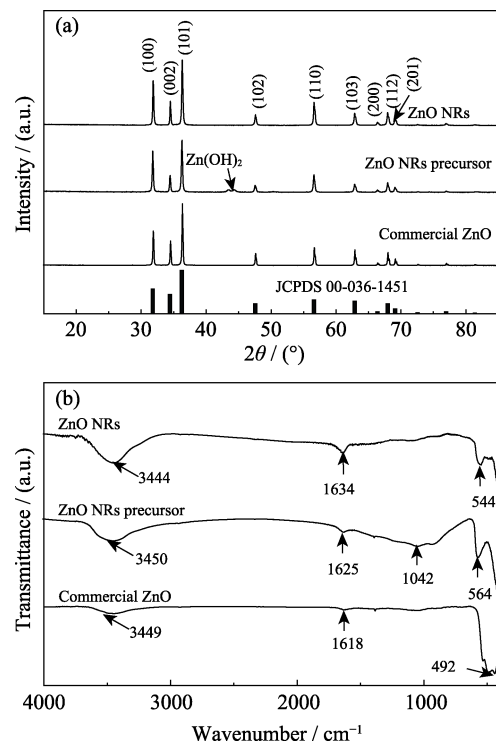


图 3 ZnO 商品、ZnO 纳米棒前驱体和 ZnO 纳米棒的(a)XRD 图谱和(b)红外光谱图

Fig. 3 (a) XRD patterns, and (b) FT-IR spectra of commercial ZnO, ZnO NRs precursor and ZnO NRs

图 3(b)为 ZnO 样品的红外光谱。ZnO 商品位于 3449 cm^{-1} 处的宽峰和 1618 cm^{-1} 处的弱峰分别为 O-H 的伸缩振动峰和剪式弯曲振动峰, 这源于其表面的吸附水^[20]。其 492 cm^{-1} 处的红外吸收峰为 Zn-O 键的伸缩振动峰。此外, 在 ZnO 纳米棒的红外光谱图上也存在这三种吸收峰, 其 Zn-O 键峰蓝移至 544 cm^{-1} 处。前驱体的红外光谱在 1042 cm^{-1} 处有明显的红外吸收峰, 这属于 C-O 键的伸缩振动峰^[21]。这表明前驱体表面有一定量的有机物, 在缺氧状态下的热退火处理, 使得 ZnO 纳米棒表面形成了碳层包覆结构。

对 ZnO 纳米棒进行热重分析(图 4(a)), 从室温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品重量损失了 0.16%, 这源于样品中吸附水的蒸发; 从 $200\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品重量损失了 1.6%, 这源于样品中的碳在空气中被氧化成二氧化碳, 结果表明 ZnO 材料中碳含量仅有 1.6%。低的碳含量导致 ZnO 纳米棒的 XRD 图谱中未出现明显碳信号。拉曼光谱图(图 4(b))在 94.3 (E_2 (低)声子模), 433.1 (E_2 (高)声子模)和 331.9 cm^{-1} ($E_{2H}-E_{2L}$ (多声子)模) 三处显著的峰属于纤锌矿结构 ZnO^[22]。 1352 (D 模)和 1598 cm^{-1} (G 模)处两个明显的峰, 表明样品中存在石墨化碳^[23], 而红外光谱图无法表征石墨化碳, 因此, 在 ZnO 纳米棒的红外光谱图中未发现明显的碳信号。

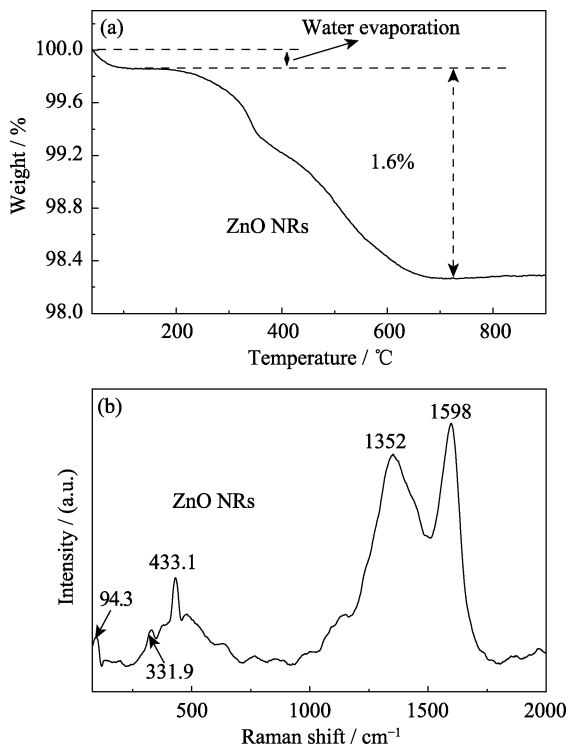


图 4 ZnO 纳米棒的(a)热重曲线和(b)拉曼光谱
Fig. 4 (a) Thermogravimetric analysis and (b) Raman spectrum of ZnO NRs

通过 XPS 对 ZnO 纳米棒表面进行半定量分析, 得到其外层碳的元素摩尔比达到 37.7%, 这也表明在缺氧状态下的热退火处理, 使得样品外层产生一定量的碳结构。外层碳在一定程度上抑制了 ZnO 纳米棒在碱性电解液中的溶解并有效提升了其导电性能。同时, 外层碳也使 ZnO 纳米棒呈现灰白色(图 1 插图)。图 5(a)为 Zn2p 的 XPS 拟合图谱。在 ZnO 纳米棒中, 1023.2 和 1046.4 eV 的两个峰分别对应于 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Zn}2p_{1/2}$ 。两峰之间的差值为 Zn2p 自旋轨道分裂能(23.2 eV), 这主要是以 ZnO 形式存在的锌^[24]。O1s 峰的拟合图谱(图 5(b))表明, ZnO 纳米棒中有三种类型的氧, 位于 530.6 eV 处的峰来自 Zn-O 键, 532.6 eV 处的峰源于样品表面吸附水的 O-H 键, 531.6 eV 处的峰属于氧空位的峰^[25]。与 ZnO

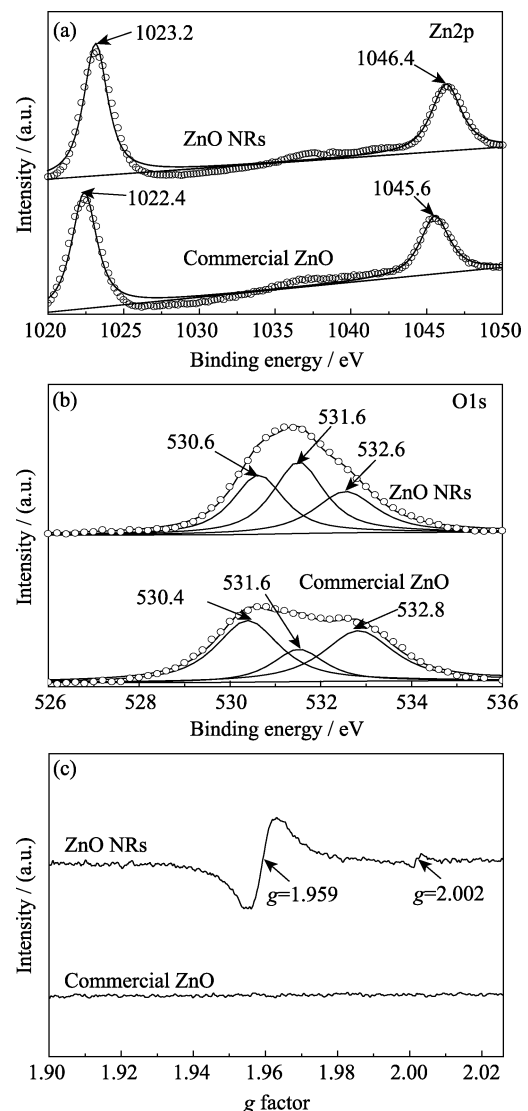


图 5 ZnO 商品和 ZnO 纳米棒的 XPS 高分辨谱((a) Zn2p, (b) O1s); (c) ZnO 商品和 ZnO 纳米棒的电子顺磁共振谱
Fig. 5 HRXPS spectra of (a) Zn2p and (b) O1s for commercial ZnO and ZnO NRs, and (c) EPR spectra of commercial ZnO and ZnO NRs

商品相比, ZnO 纳米棒的氧空位峰明显增强, 表明在 ZnO 纳米棒中存在更多的氧空位。

电子顺磁共振测试(EPR)是确定物质是否存在晶格空位最有效的方法^[26]。从样品的 EPR 图谱(图 5(c))中, 发现 ZnO 商品在相关区域内没有信号, 这表明商业产品中不存在明显的晶格空位。ZnO 纳米棒在 $g=1.959$ 处有信号, 表明体系中存在氧空位。同时在 $g=2.002$ 处的弱信号表明体系中含有少量的锌空位^[27]。氧空位的存在有利于活性材料中电子或离子的传输, 进而提升材料的导电性能^[15,28]。同时, 少量的锌空位也在一定程度上提供了更多的电化学反应位点, 提升材料的倍率性能^[29]。

2.2 电化学表征

将 ZnO 商品和 ZnO 纳米棒制成工作电极, 以 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速, 测量了它们的循环伏安曲线(图 6(a)), 与 ZnO 商品相比, ZnO 纳米棒具有更显著的氧化还原峰与更大的峰电流, 表明其具有更多的反应活性位点和更少的副反应^[12]。此外, 循环伏安曲线中的氧化峰对应于工作电极的放电过程, ZnO 纳米棒更低的氧化峰电位表明其具有更高的放电电压平台, 因而 ZnO 纳米棒电极具有更好的电化学性能。本课题组进一步测量了两种材料的耐腐蚀性能(图 6(b)和表 1)。与 ZnO 商品相比, ZnO 纳米棒电极的腐蚀电位正向偏移 16 mV, 表明 ZnO 纳米棒更不易被腐蚀。同时, ZnO 纳米棒具有更小的腐蚀电流, 说明其腐蚀速度更慢, 耐腐蚀能力更强。耐腐蚀性的提升, 源于 ZnO 纳米棒的表层碳减少了其与电解液的过度接触。图 6(c)为两种材料的 Nyquist 图谱, 包括高频区的半圆与低频区的直线。高频区半圆与横轴的交点为溶液电阻(R_s), 半圆的直径代表电荷转移电阻(R_{CT}), 低频区的直线与锌酸盐的扩散有关^[30]。从表 1 可以看出, ZnO 纳米棒具有更小的 R_{CT} 与 R_s , 其低电阻源于半导体 ZnO 的表层碳和体系中的氧空位对于电子电导的贡献, 以及自身多孔结构增强的离子扩散能力。

以 ZnO 商品或 ZnO 纳米棒电极为负极制备了两种镍锌电池, 并进行相关电化学测试。因为负极组分中导电剂锌粉的含量不高(10wt%), 本工作将 ZnO 和锌粉两者的混合比容量作为 ZnO 材料的比容量(C_{ZnO}), 并通过公式(1)计算:

$$C_{ZnO} = \frac{C}{m_e \times 0.85} \quad (1)$$

式中, C 为电极放电容量, m_e 为电极总质量(包括 ZnO 材料、导电剂和粘合剂)。

对于镍锌电池而言, 高的充电平台容易产生电极副反应(如析氢反应), 同时造成库伦效率低下;

而低的放电平台则意味着较低的输出能量密度。因此, 是否具有更低的充电平台与更高的放电平台是衡量电池性能的关键。图 7(a~d)为不同电流密度下, 两电池的充放电曲线。整体而言, 以 ZnO 纳米棒为负极的镍锌电池具有更好的充放电平台电压, 特别

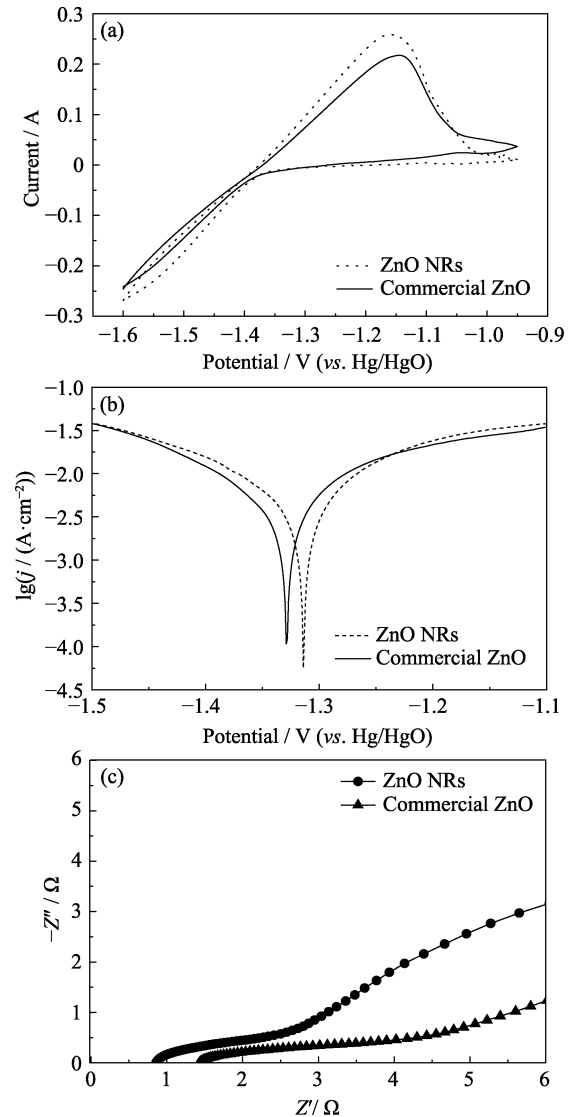


图 6 ZnO 商品和 ZnO 纳米棒电极的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performances of commercial ZnO and ZnO NRs electrodes

(a) CV curves at a scan rate of $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) Tafel plots; (c) Nyquist plots

表 1 ZnO 商品和 ZnO 纳米棒的 Tafel 曲线和电化学阻抗参数

Table 1 Parameters of Tafel plots and EIS for commercial ZnO and ZnO NRs

Electrode	Tafel plots		EIS	
	$E_{\text{corr}}/\text{V (vs. Hg/HgO)}$	$I_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	R_s/Ω	R_{CT}/Ω
Commercial ZnO	-1.327	5.01×10^{-3}	1.4	7.9
ZnO NRs	-1.311	3.01×10^{-3}	0.9	3.0

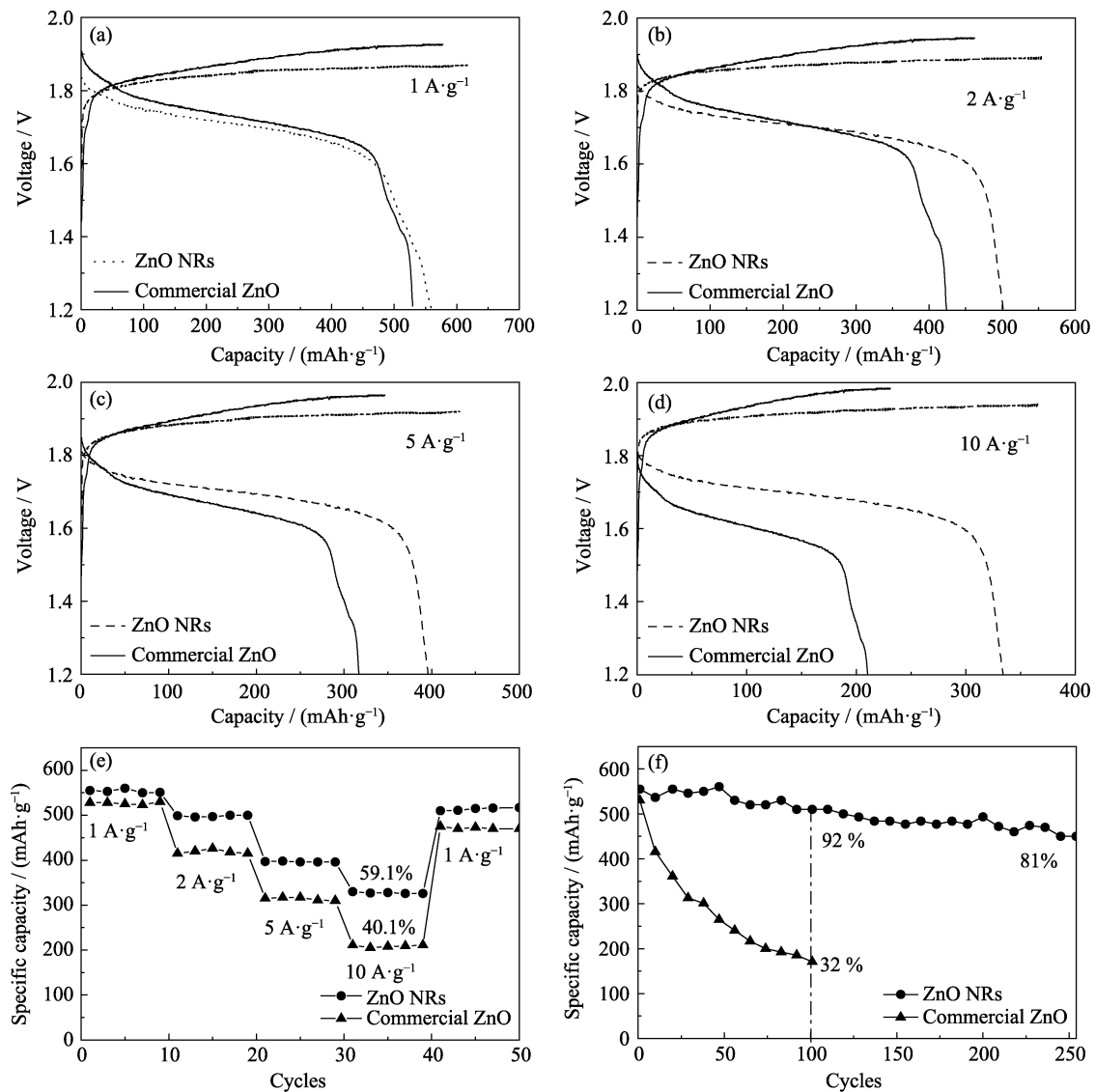


图 7 以 ZnO 商品或 ZnO 纳米棒为负极、氢氧化镍为正极的镍锌电池的电化学性能
 Fig. 7 Electrochemical performances of the $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{commercial ZnO}$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{ZnO NRs}$
 (a-d) Charge-discharge curves at different current densities; (e) Rate capabilities; (f) Cycling performances

是在大的电流密度下, 这种优势更加明显。高的输出电压意味着高的能量输出能力, 这与 ZnO 纳米棒具有更小的内阻、更高的电极反应活性以及与电解液更加良好的接触等优点密不可分。

衡量电池性能优劣的另一个关键指标为电池的倍率性能。从图 7(e) 可以看到在不同电流密度下, ZnO 纳米棒为负极的电池具有更高的比容量。当电流密度从 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (1.5C~15C) 时, ZnO 纳米棒的容量保持率仍有 59.1%, 显著优于相同情况下 ZnO 商品的容量保持率(40.1%)。同时相比于文献中的结果(表 2), ZnO 纳米棒依然具有明显的优势。而当电流密度再降低至 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, ZnO 纳米棒的比容量可以回升至初始值的 93%, 高于 ZnO 商品的 89%, 具有更好的可逆性。因此, 与 ZnO 商品相比, ZnO 纳米棒具有更好的倍率性能, 也保证了该

表 2 不同氧化锌负极材料的倍率性能

Table 2 Rate performances of different ZnO negative materials

Sample	Current density	Capacity retention/%
$\text{ZnO@Bi/C}^{[12]}$	1C-5C	~52.5
$\text{ZnO@RGO}^{[31]}$	1C-5C	~58.3
$\text{SnO}_2@\text{ZnO}^{[32]}$	1C-8C	~24.0
$\text{ZnO-N}_2@\text{C}^{[11]}$	1C-10C	~56.4
This work	1.5C-15C	~59.1

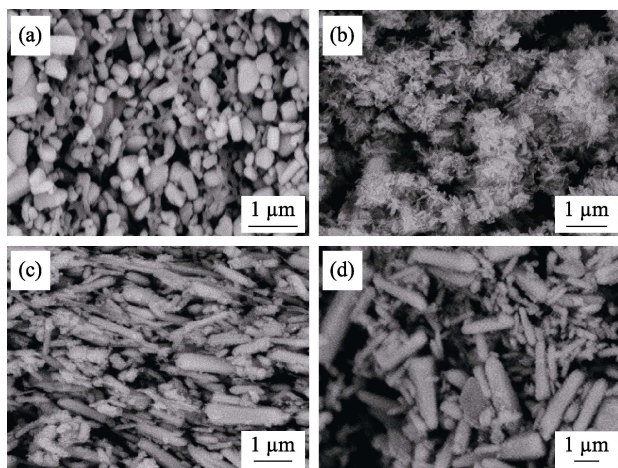
材料在功率密度方面的优势。

循环寿命不够理想是 ZnO 负极材料发展路途中的最大瓶颈之一。如图 7(f) 显示了两种材料在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (1.5C) 下的循环性能。在充放电循环中, ZnO 纳米棒的初始比容量为 $555.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 此后其比容量会有一个先升再降的过程, 在第 47 圈, 其比容量

表3 不同氧化锌负极材料的循环性能

Table 3 Cycling performances of different ZnO negative materials

Sample	Capacity retention
Spherical ZnO ^[33]	0.2C, 100 cycles, ~64%
ZnO/PPy _{16.8%} ^[9]	1C, 100 cycles, ~74%
12wt% TPP-modified ZnO ^[34]	1C, 50 cycles, ~89%
This work	1.5C, 100 cycles, ~92%

图8 在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, (a, b) ZnO 商品和 (c, d) ZnO 纳米棒 100 圈循环 (a, c) 前 (b, d) 后的扫描电镜照片Fig. 8 SEM images of (a, b) commercial ZnO and (c, d) ZnO NRs (a, c) before and (b, d) after 100 cycles at $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

上升至最高, 为 $560.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为在起始阶段, 电极材料并未被完全活化。经过 100 圈循环后, ZnO 纳米棒的比容量缓慢衰减至 $510.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其容量保持率高达 92%。而以 ZnO 商品为负极的镍锌电池, 经过 100 圈循环后, 比容量迅速衰减, 只剩下初始值的 32%, 相当于 ZnO 纳米棒的三分之一。与文献结果比较(表 3), ZnO 纳米棒依然具有良好的容量保持率。此外, 经过 250 圈循环后, ZnO 纳米棒的容量保持率仍高达 81%。因此, ZnO 纳米棒具有更优异的循环性能。

将 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{commercial ZnO}$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{ZnO NRs}$ 在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 充放电循环 100 圈之后, 拆开电池, 剪下两者的负极片, 在扫描电镜下观察循环前后, 电极材料形貌的变化。如图 8, ZnO 商品在循环前后, 形貌发生了明显的变化, 而 ZnO 纳米棒则依然拥有明显的棒状结构。因此, 与 ZnO 商品相比, ZnO 纳米棒具有更好的循环稳定性, 这与之前的电化学测试结果相一致。

3 结论

以乌洛托品为模板剂, 将溶胶-凝胶法合成与

热退火处理相结合, 制备出具有核壳结构的多孔 ZnO 纳米棒。结构表征显示, ZnO 纳米棒同时具备孔结构、外层碳包覆以及晶格空位等诸多优点。而相应的电化学测试表明, 与 ZnO 商品相比, 本工作制备的 ZnO 纳米棒电极具有更高的电化学反应活性、更好的导电性与更佳的耐腐蚀性。电池的测试结果也进一步表明: 与 ZnO 商品相比, 以 ZnO 纳米棒为负极制备的镍锌电池具有更高的容量、更好的倍率与循环性能。该材料给高性能 ZnO 负极的制备提供了新颖的思路。

参考文献:

- [1] CHEN L N, YAN M Y, MEI Z W, *et al.* Research progress and prospect of aqueous zinc ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(3): 225–234.
- [2] WEI X J, LI Y B, GAO S Y. Biomass-derived interconnected carbon nanoring electrochemical capacitors with high performance in both strongly acidic and alkaline electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(1): 181–188.
- [3] WEI X J, ZOU H L, GAO S Y. Chemical crosslinking engineered nitrogen-doped carbon aerogels from polyaniline-boric acid-polyvinyl alcohol gels for high-performance electrochemical capacitors. *Carbon*, 2017, **123**: 471–480.
- [4] WEI X J, WEI J S, LI Y B, *et al.* Robust hierarchically interconnected porous carbons derived from discarded Rhus typhina fruits for ultrahigh capacitive performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2019, **414**: 13–23.
- [5] MA G Q, JIANG Z M, CHEN H C, *et al.* Research process on novel electrolyte of lithium-ion battery based on lithium salts. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(7): 699–710.
- [6] TAN Y, XUE B. Research progress on lithium titanate as anode material in lithium-ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(5): 475–482.
- [7] OUYANG Y, GUO Y P, LI D, *et al.* Single additive with dual functionalities for stabilizing lithium anodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(12): 11360–11368.
- [8] LIU J P, GUAN C, ZHOU C, *et al.* A flexible quasi-solid-state nickel-zinc battery with high energy and power densities based on 3D electrode design. *Advanced Materials*, 2016, **28**(39): 8732–8739.
- [9] HUANG J H, YANG Z H, YANG B, *et al.* Ultrasound assisted polymerization for synthesis of ZnO/polypyrrole composites for zinc/nickel rechargeable battery. *Journal of Power Sources*, 2014, **271**: 143–151.
- [10] WEN R J, YANG Z H, FAN X M, *et al.* Electrochemical performances of ZnO with different morphology as anodic materials for Ni/Zn secondary batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, **83**: 376–382.
- [11] LI J, ZHAO T H, SHANGGUAN E B, *et al.* Enhancing the rate and cycling performance of spherical ZnO anode material for advanced zinc-nickel secondary batteries by combined *in-situ* doping and coating with carbon. *Electrochimica Acta*, 2017, **236**: 180–189.
- [12] ZHAO Z J, YANG K, PENG K, *et al.* Synergistic effect of ZnO@Bi/C sphere for rechargeable Zn-Ni battery with high specific capacity. *Journal of Power Sources*, 2019, **410**: 10–14.
- [13] YANG H, YANG Z H, WEN X, *et al.* The *in-situ* growth of zinc-aluminum layered double hydroxides on graphene and its application as anode active materials for Zn-Ni secondary battery. *Electrochimica Acta*, 2017, **252**: 507–515.
- [14] LAI S B, JAMESH M I, WU X C, *et al.* A promising energy stor-

- age system: rechargeable Ni-Zn battery. *Rare Metals*, 2017, **36(5)**: 381–396.
- [15] XIE Q S, LIU P F, ZENG D Q, *et al.* Dual electrostatic assembly of graphene encapsulated nanosheet-assembled ZnO-Mn-C hollow microspheres as a lithium ion battery anode. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(19)**: 1707433.
- [16] HUANG G Y, YANG Y, SUN H Y, *et al.* Defective ZnCo₂O₄ with Zn vacancies: synthesis, property and electrochemical application. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **724**: 1149–1156.
- [17] SHEN X Y, MU D B, CHEN S, *et al.* Enhanced electrochemical performance of ZnO-loaded/porous carbon composite as anode materials for lithium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5(8)**: 3118–3125.
- [18] KIM J, IM Y, PARK K S, *et al.* Improved cell performances in Ni/Zn redox batteries fabricated by ZnO materials with various morphologies synthesized using amine chelates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, **56**: 463–471.
- [19] WU P Y, PIKE J, ZHANG F, *et al.* Low-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2006, **3(4)**: 272–278.
- [20] NOEI H, QIU H S, WANG Y M, *et al.* The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10(47)**: 7092–7097.
- [21] N'KONOU K, HARIS M, LARE Y, *et al.* Effect of barium doping on the physical properties of zinc oxide nanoparticles elaborated via sonochemical synthesis method. *Pramana-Journal of Physics*, 2016, **87(1)**: 4.
- [22] KIM J G, LEE S H, KIM Y, *et al.* Fabrication of free-standing ZnMn₂O₄ mesoscale tubular arrays for lithium-ion anodes with highly reversible lithium storage properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5(21)**: 11321–11328.
- [23] LIU J P, LI Y Y, DING R M, *et al.* Carbon/ZnO nanorod array electrode with significantly improved lithium storage capability. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113(13)**: 5336–5339.
- [24] KAMBLE A, SINHA B, CHUNG K, *et al.* Facile linker free growth of CdS nanoshell on 1-D ZnO: solar cell application. *Electronic Materials Letters*, 2015, **11(2)**: 171–179.
- [25] ZENG Y X, LAI Z Z, HAN Y, *et al.* Oxygen-vacancy and surface modulation of ultrathin nickel cobaltite nanosheets as a high-energy cathode for advanced Zn-ion batteries. *Advanced Materials*, 2018, **30(33)**: 1802396.
- [26] NANDI P, DAS D. Photocatalytic degradation of rhodamine-B dye by stable ZnO nanostructures with different calcination temperature induced defects. *Applied Surface Science*, 2019, **465**: 546–556.
- [27] XIA T, WALLEMEYER P, ANDERSON A, *et al.* Hydrogenated black ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic performance. *RSC Advances*, 2014, **4(78)**: 41654–41658.
- [28] DENG S J, ZHANG Y, XIE D, *et al.* Oxygen vacancy modulated Ti₂Nb₁₀O_{29-x} embedded onto porous bacterial cellulose carbon for highly efficient lithium ion storage. *Nano Energy*, 2019, **58**: 355–364.
- [29] CARBONE M. Zn defective ZnCo₂O₄ nanorods as high capacity anode for lithium ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, **815**: 151–157.
- [30] YAN X Y, CHEN Z X, WANG Y, *et al.* In-situ growth of ZnO nanoplates on graphene for the application of high rate flexible quasi-solid-state Ni-Zn secondary battery. *Journal of Power Sources*, 2018, **407**: 137–146.
- [31] SUN L S, YI Z, LIN J, *et al.* Fast and energy efficient synthesis of ZnO@RGO and its application in Ni-Zn secondary battery. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120(23)**: 12337–12343.
- [32] GUO W C, TIAN Z L, YANG C, *et al.* ZIF-8 derived nano-SnO₂@ZnO as anode for Zn/Ni secondary batteries. *Electrochemistry Communications*, 2017, **82**: 159–162.
- [33] ZHAO T H, SHANGGUAN E B, LI Y, *et al.* Facile synthesis of high tap density ZnO microspheres as advanced anode material for alkaline nickel-zinc rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, **182**: 173–182.
- [34] HUANG J H, YANG Z H, WANG T T. Evaluation of tetraphenylporphyrin modified ZnO as anode material for Ni-Zn rechargeable battery. *Electrochimica Acta*, 2014, **123**: 278–284.