

学校编码: 10384
学 号: 20720120153316

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

氧化锌基复合空心微纳米材料的可控制备及其锂存
储与催化性能研究

Controllable Fabrication and Their Lithium Storage and
Catalytic Properties of ZnO-Based Hybrid Hollow Micro-
nanostructures

谢 清 水

指导教师姓名: 彭栋梁 教授

专业 名称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2015年 5 月

论文答辩日期: 2015年 5 月

学位授予日期: 2015年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015年5月

**Controllable Fabrication and Their Lithium Storage
and Catalytic Properties of ZnO-Based Hybrid Hollow
Micro-nanstructures**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Doctor Degree of
Philosophy

By

Qingshui Xie

Directed by Prof. **Peng Dong-Liang**

**Department of Materials Science and Engineering, College
of Materials, Xiamen University**

May, 2015

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	i
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 ZnO 材料简介.....	2
1.2.1 ZnO 的基本性质	2
1.2.2 ZnO 的形貌与性能调控	3
1.2.3 ZnO 材料的应用	5
1.3 金属氧化物空心材料的合成与应用	12
1.3.1 金属氧化物空心材料的合成方法.....	13
1.3.2 金属氧化物空心材料的应用.....	19
1.4 锂离子电池研究简介	25
1.4.1 锂离子电池工作原理.....	26
1.4.2 锂离子电池正极材料.....	27
1.4.3 锂离子电池负极材料.....	31
1.5 本论文的选题依据与研究内容	39
参考文献.....	42
第二章 夹心结构 ZnO-NiO 复合微米球的锂存储性能研究.....	51
2.1 引言.....	51
2.2 实验.....	52
2.2.1 不同结构 ZnO-NiO 复合微米球的制备	52
2.2.2 样品表征.....	53

2.2.3 锂存储性能测试	53
2.3 实验结果与讨论	53
2.3.1 不同结构柠檬酸锌镍微米球的形貌与结构表征.....	53
2.3.2 ZnO-NiO 复合微米球的形貌与结构表征	57
2.3.3 不同结构 ZnO-NiO 复合微米球的形成机理	60
2.3.4 ZnO-NiO 复合微米球的锂存储性能研究	61
2.4 本章小结.....	66
参考文献.....	68
第三章 ZnO-C 和 ZnO-Ag-C 复合微米球的锂存储性能研究.....	72
3.1 引言.....	72
3.2 实验.....	73
3.2.1. ZnO-C 复合微米球的制备	73
3.2.2 ZnO-Ag-C 复合多孔微米球的制备	73
3.2.3 具有夹层结构壳层的 ZnO-Ag-C 复合空心微米球的制备	74
3.2.4 样品表征.....	74
3.2.5 锂存储性能测试.....	74
3.3 实验结果与讨论	75
3.3.1 ZnO-C 复合微米球的形貌与结构表征	75
3.3.2 ZnO-C 复合微米球的锂存储性能	78
3.3.3 柠檬酸锌银多孔微米球的形貌与结构表征.....	81
3.3.4 ZnO-Ag-C 复合多孔微米球的形貌与结构表征	83
3.3.5 ZnO-Ag-C 复合多孔微米球的锂存储性能	86
3.3.6 柠檬酸锌银空心微米球的形貌与结构表征.....	90
3.3.7 具有夹层结构壳层的 ZnO-Ag-C 复合微米球的形貌与结构表征 ...	92
3.3.8 具有夹层结构壳层 ZnO-Ag-C 复合空心微米球的锂存储性能	96

3.4 本章小结.....	103
参考文献.....	105
第四章 ZnO-ZnCo₂O₄ 复合空心微米球的锂存储性能研究.....	111
4.1 引言.....	111
4.2 实验.....	112
4.2.1 ZnO-ZnCo ₂ O ₄ 复合空心微米球的制备.....	112
4.2.2 样品表征.....	112
4.2.3 锂存储性能测试.....	113
4.3 实验结果与讨论	113
4.3.1 柠檬酸锌钴空心微米球的形貌与结构表征.....	113
4.3.2 ZnO-ZnCo ₂ O ₄ 复合空心微米球的形貌与结构表征.....	114
4.3.3 ZnO-ZnCo ₂ O ₄ 复合空心微米球的锂存储性能研究.....	119
4.4 本章小结.....	122
参考文献.....	124
第五章 非晶 ZnSnO₃-C 空心微米立方块的锂存储性能研究.....	127
5.1 引言.....	127
5.2 实验.....	128
5.2.1 非晶态 ZnSnO ₃ -C 空心微米立方块制备.....	128
5.2.2 样品表征.....	129
5.2.3 锂存储性能测试.....	129
5.3 实验结果与讨论	129
5.3.1 非晶态 ZnSnO ₃ -C 空心微米立方块的形貌与结构表征.....	129
5.3.2 非晶态 ZnSnO ₃ -C 空心微米立方块的锂存储性能研究.....	138
5.4 本章小结.....	143
参考文献.....	144

第六章 ZnO-CeO₂ 复合空心微米球催化 CO 氧化特性研究	148
6.1 引言	148
6.2 实验	149
6.2.1 ZnO-CeO ₂ 复合空心微米球的制备.....	149
6.2.2 Au-ZnO-CeO ₂ 复合空心微米球的制备.....	149
6.2.3 样品表征.....	149
6.2.4 CO 催化氧化性能测试.....	150
6.3 实验结果与讨论	150
6.3.1 ZnO-CeO ₂ 复合空心微米球的形貌与结构表征.....	150
6.3.2 Au-ZnO-CeO ₂ 复合空心微米球的形貌与结构表征.....	155
6.3.3 催化 CO 氧化性能研究.....	156
6.4 本章小结	160
参考文献	161
研究总结与展望	165
攻读博士期间发表的论文	168
致谢	172

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	i
Chapter I Introduction	1
1.1 Preface	1
1.2 Overview of ZnO material	2
1.2.1 Basic properties of ZnO	2
1.2.2 Morphology and performance control of ZnO.....	3
1.2.3 Applications	5
1.3 Synthesis and applications of metal oxides with hollow structures	12
1.3.1 Synthetic approach of metal oxides with hollow structures	13
1.3.2 Applications of metal oxides with hollow structures.....	19
1.4 Overview of lithium ion batteries	25
1.4.1 Working principle for lithium ion batteries.....	26
1.4.2 Cathode materials.....	27
1.4.3 Negative materials.....	31
1.5 The objectives and the research contents of this thesis	39
References	42
Chapter II Lithium storage properties of yolk-shell ZnO-NiO hybrid microspheres	51
2.1 Introduction	51
2.2 Experimental Section	52
2.2.1 Synthesis of ZnO-NiO hybrid microspheres.....	52
2.2.2 Materials characterization.....	53
2.2.3 Electrochemical evaluations	53

2.3 Results and Discussion.....	53
2.3.1 Morphology and structures of zinc-nickel citrate microspheres	53
2.3.2 Morphology and structures of ZnO-NiO hybrid microspheres.....	57
2.3.3 Formation mechanism.....	60
2.3.4 Lithium storage properties of ZnO-NiO hybrid microspheres	61
2.4 Conclusions	66
References	68
Chapter III Lithium storage properties of ZnO-C and ZnO-Ag-C hybrid microspheres.....	72
3.1 Introduction.....	72
3.2 Experimental Section.....	73
3.2.1. Synthesis of ZnO-C hybrid microspheres	73
3.2.2 Synthesis of ZnO-Ag-C hybrid porous microspheres.....	73
3.2.3 Synthesis of ZnO-Ag-C hybrid hollow microspheres with sandwich-like shells.....	74
3.2.4 Materials characterization.....	74
3.2.5 Electrochemical evaluations	74
3.3 Results and Discussion.....	75
3.3.1 Morphology and structures of ZnO-C hybrid microspheres	75
3.3.2 Lithium storage properties of ZnO-C hybrid microspheres.....	78
3.3.3 Morphology and structures of zinc-silver citrate porous microspheres	81
3.3.4 Morphology and structures of ZnO-Ag-C hybrid porous microspheres	83
3.3.5 Lithium storage properties of ZnO-Ag-C hybrid porous microspheres	86
3.3.6 Morphology and structures of zinc-silver citrate hollow microspheres	90
3.3.7 Morphology and structures of ZnO-Ag-C hybrid hollow microspheres	

with sandwich-like shells	92
3.3.8 Lithium storage properties of ZnO-Ag-C hybrid hollow microspheres with sandwich-like shells	96
3.4 Conclusions	103
References	105
Chapter IV Lithium storage properties of ZnO-ZnCo₂O₄ hybrid hollow microspheres.....	111
4.1 Introduction.....	111
4.2 Experimental Section.....	112
4.2.1 Synthesis of ZnO-ZnCo ₂ O ₄ hybrid hollow microspheres.....	112
4.2.2 Materials characterization.....	112
4.2.3 Electrochemical evaluations.....	113
4.3 Results and Discussion.....	113
4.3.1 Morphology and structures of zinc-cobalt citrate hollow microspheres	113
4.3.2 Morphology and structures of ZnO-ZnCo ₂ O ₄ hybrid hollow microspheres	114
4.3.3 Lithium storage properties of ZnO-ZnCo ₂ O ₄ hybrid hollow microspheres	119
4.4 Conclusions	122
References	124
Chapter V Lithium storage properties of amorphous ZnSnO₃-C hollow microcubes.....	127
5.1 Introduction.....	127
5.2 Experimental Section.....	128
5.2.1 Synthesis of amorphous ZnSnO ₃ -C hollow microcubes.....	128

5.2.2 Materials characterization.....	129
5.2.3 Electrochemical evaluations	129
5.3 Results and Discussion.....	129
5.3.1 Morphology and structures of amorphous ZnSnO ₃ -C hollow microcubes	129
5.3.2 Lithium storage properties of amorphous ZnSnO ₃ -C hollow microcubes	138
5.4 Conclusions	143
References	144
Chapter VI CO catalytic oxidation of ZnO-CeO₂ hybrid hollow microspheres	148
6.1 Introduction.....	148
6.2 Experimental Section.....	149
6.2.1 Synthesis of ZnO-CeO ₂ hybrid hollow microspheres.....	149
6.2.2 Synthesis of Au-ZnO-CeO ₂ hybrid hollow microspheres.....	149
6.2.3 Materials characterization.....	149
6.2.4 Catalytic Measurements for CO oxidation	150
6.3 Results and Discussion.....	150
6.3.1 Morphology and structures of ZnO-CeO ₂ hybrid hollow microspheres	150
6.3.2 Morphology and structures of Au-ZnO-CeO ₂ hybrid hollow microspheres	155
6.3.3 Catalytic activity for CO oxidation.....	156
6.4 Conclusions	160
References	161
Summary and outlook.....	165

Published Papers and Awards.....168
Acknowledgements.....172

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

过渡金属氧化物作为锂离子电池负极材料时具有比传统的石墨负极更高的理论容量和更好的安全性能，在过去的一二十年里备受研究人员的青睐。在各种过渡金属氧化物中，ZnO 除了具有原料丰富、加工成本低廉、无毒性、生物兼容性好、简单易制、形貌多样等优点外，作为锂离子电池负极材料时，还能通过转移反应和合金化反应贡献出高的理论容量 (978 mA h g^{-1})，这几乎是石墨负极理论容量的三倍，是一种非常有应用前景的负极材料。但是到目前为止相比于 NiO、 Co_3O_4 等过渡金属氧化物，ZnO 微纳米材料的锂存储性能研究较为少见。这主要是由于在充放电循环过程中 ZnO 材料的体积变化非常大，可达到 228% 以上。ZnO 电极材料剧烈的体积变化会引入大的机械内应力，充放电循环过程中易造成电极材料破碎、粉化，使其容量迅速衰减，无法获得良好的循环性能。此外，ZnO 的电子传导率比较差，由此导致弱的电化学反应动力学使其倍率性能受到很大的限制。如何有效地提高 ZnO 材料的比容量和循环稳定性是其广泛应用于锂离子电池负极材料中的重点和难点。

空心结构微纳米材料具有大的比表面积和内部空余空间，作为锂离子电池负极材料时，其大的比表面积能够提供更多的电化学反应活性位点，而内部空余空间能够为电极材料剧烈的体积膨胀提供额外的缓冲空间。因此，在过去的十多年里空心结构微纳米材料作为锂离子电池电极材料引起了科学家们广泛的研究兴趣。研究表明将两种不同的材料复合在一起时，通过两者间的复合效应可以提高和改善材料的性能。因此，将空心结构和复合材料相结合来制备复合空心微纳米材料使其同时具备空心结构和复合材料的优点，能有效利用组元间协同作用和界面效应的优势，有利于增强材料的物理/化学性能或产生一些单一组元所不具备的新的性能。在本论文中，我们将 ZnO 与其他金属氧化物、Ag 或 C 相结合来制备各种不同形貌的 ZnO 基复合空心微纳米材料，一定程度上解决了 ZnO 电极材料充放电循环过程中剧烈的体积变化和弱的电子传导率等难题，使其锂存储性能得到显著提高。此外，将 ZnO 与 CeO_2 复合形成的空心微米球具有高效的催化 CO 氧化的活性。本论文的主要研究内容和结论如下：

- (1) 夹心结构 ZnO-NiO 复合微米球：采用简单的液相吸附法合成夹心结

构柠檬酸锌镍微米球前驱体。硝酸镍溶液的浓度对前驱体的形貌、结构及成分有显著的影响。接着将不同形貌的柠檬酸锌镍微米球在空气中煅烧后分别制备得到实心、夹心和空心结构 ZnO-NiO 复合微米球。最后, 研究不同结构 ZnO-NiO 复合微米球作为锂离子电池负极材料的锂存储性能, 结果表明夹心结构 ZnO-NiO 复合微米球具有最高的比容量和最好的循环性能。

(2) ZnO-Ag-C 复合空心微米球: 首先, 以夹心结构柠檬酸锌微米球中的羧酸根为原位碳源在氩气气氛中热处理合成夹心结构 ZnO-C 复合微米球。复合微米球由于碳的修饰和独特的夹心结构显示出良好的循环稳定性。在此基础上对电极材料进行 Ag 的修饰制备 ZnO-Ag-C 复合多孔微米球和复合空心微米球。相比于 ZnO-Ag-C 复合多孔微米球, 具有夹层结构壳层的 ZnO-Ag-C 复合空心微米球不仅能够提供更多的电子运输通道和缩短电子传输距离, 复合空心微米独特的夹层结构的壳层还能够有效缓解循环过程中电极材料剧烈的体积变化, 因此其锂存储性能得到进一步的提升。

(3) ZnO-ZnCo₂O₄ 复合空心微米球: 通过液相吸附法合成柠檬酸锌钴空心微米球, 接着在空气中煅烧制备 ZnO-ZnCo₂O₄ 复合空心微米球。作为锂离子电池负极材料时 ZnO-ZnCo₂O₄ 复合空心微米球在 200 mA g⁻¹ 电流密度下充放电循环 200 圈后比容量为 1199 mA h g⁻¹, 显示出高的可逆容量和良好的循环性能。ZnO-ZnCo₂O₄ 复合空心微米球优越的锂存储性能与其独特的空心结构、纳米尺度的组成单元、ZnO 和 ZnCo₂O₄ 颗粒间的协同效应密切相关。

(4) ZnSnO₃-C 空心微米立方块: 通过化学液相法合成 ZnSn(OH)₆ 空心微米立方块, 接着进行热处理和水热碳包覆后制备出非晶 ZnSnO₃-C 空心微米立方块。ZnSnO₃-C 电极材料的非晶特质、碳包覆以及空心结构使其锂存储性能得到很大提高。在 100 mA g⁻¹ 电流密度下充放电循环 50 圈后非晶 ZnSnO₃-C 空心微米立方块的比容量达到 703 mA h g⁻¹。

(5) ZnO-CeO₂ 复合空心微米球: 在柠檬酸锌空心微米球上吸附 Ce³⁺ 后经过热处理制备成分分布均匀的 ZnO-CeO₂ 复合空心微米球。ZnO 和 CeO₂ 颗粒间

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.