

文章编号:1674-2869(2018)02-0156-05

# 水热法制备氧化锌空心球及其电化学性能的研究

邓琪,杨振,王鑫,李栋辉,郜艳荣,江学良\*  
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘要:**以硝酸锌为原料,六次甲基四胺为沉淀剂,聚乙烯吡咯烷酮为表面活性剂,利用水热法制备了氧化锌空心球。研究了不同聚乙烯吡咯烷酮用量对空心球形貌的影响。通过X射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对产物进行了表征,通过循环伏安测试和恒电流充放电测试对产物进行了电化学测试。结果表明,产物粒径均一,为纯六方晶型的空心结构。当聚乙烯吡咯烷酮含量0.13 g时,氧化锌空心球形貌最佳。电化学测试结果表明,在5 mV/s的扫描速率下,比容量可达到241.6 F/g;在0.5 A/g的充放电电流密度下,比容量为137.467 F/g。

**关键词:**水热法;氧化锌;空心球;电化学测试

中图分类号:TQ32 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.02.007

## Electrochemical Properties of ZnO Hollow Spheres Prepared by One-Pot Hydrothermal Reaction

DENG Qi, YANG Zhen, WANG Xin, LI Donghui, GAO Yanrong, JIANG Xueliang\*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** Zinc oxide hollow spheres were prepared via a facile one-pot hydrothermal method using zinc nitrate hexahydrate as raw materials, hexamethylenetetramine as precipitating agent and polyvinylpyrrolidone as surface active agent. Effects of polyvinylpyrrolidone amount on morphology of the hollow spheres were investigated. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and tested with cyclic voltammetry and constant current charge discharge experiments. The results indicated that the products presented uniform hollow spheres with hexagonal crystal structure, which was most obvious at 0.13 g of polyvinylpyrrolidone. The electrochemical tests demonstrated that the specific capacity of the sample was 241.6 F/g at 5 mV/s scan rate and 137.467 F/g at 0.5 A/g charge discharge current density.

**Keywords:** hydrothermal method; zinc oxide; hollow spheres; electrochemical test

作为一种新型的电能存储设备,电化学电容器(ECs,也称为超级电容器)具有功率密度高、循环寿命长和充放电速率快等特点。根据ECs的能量存储机制和活性材料的使用,可以分为双电层电容器(electric double-layer capacitor, EDLCs)和赝电容器。EDLCs的形成是基于双电层电解液和电极的界面工作之间的电位差,赝电容器的形成是

基于单个电解液表面的工作电极进行快速、可逆的氧化还原反应<sup>[1-2]</sup>。研究者正在探索能量密度和比容量比EDLCs更高的赝电容器性能材料,如过渡金属氧化物<sup>[3]</sup>。RuO<sub>2</sub>是一种比容量高达900 F/g的超级电极材料,但是Ru是稀有金属且成本较高,所以很难广泛应用于商业化生产中<sup>[4]</sup>。氧化物Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[5]</sup>、ZnO<sup>[6]</sup>、NiO<sup>[7]</sup>、MnO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>作为电极材料,性质

收稿日期:2017-11-02

基金项目:国家自然科学基金(51273154);湖北省自然科学基金(2011CBD220)

作者简介:邓琪,硕士研究生。E-mail:dqlwqfr@163.com

\*通讯作者:江学良,博士,教授。E-mail:sjtuji@163.com

引文格式:邓琪,杨振,王鑫,等.水热法制备氧化锌空心球及其电化学性能的研究[J].武汉工程大学学报,2018,40(2):156-160.

与RuO<sub>2</sub>相似,但同时具有较大的比容量且成本也较RuO<sub>2</sub>低得多,可以代替RuO<sub>2</sub>用做赝电容器电极材料。研究人员致力于提高这些材料的实际应用属性。

ZnO具有能量密度高、导电率高和电化学活性高、环境友好、成本低等特点<sup>[9]</sup>,是一种应用前景广阔的过渡金属氧化物材料,其作为电极材料在超级电容器中越来越被关注。但是连续使用时很容易形成枝晶,减少循环寿命,而且由于其内部结构和电气因素阻碍了离子和电子的流动,对比容量的影响较其他金属氧化物更大。目前,研究比较广泛且很深入的金属氧化物电极材料主要是Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO、MnO<sub>2</sub>等,对作为超级电容器材料的ZnO的研究和应用相对较少。Tanriverdi等<sup>[10]</sup>采用3种不同的锌源(醋酸锌、硝酸锌和氯化锌)溶液通过水热法成功制备出了ZnO粉体,在6 mol/L的KOH电解质溶液中测试其电化学性能,结果显示,在扫描速率5 mV/s下,3种锌源合成得到的ZnO的比容量分别5.87 F/g、4.14 F/g和5.35 F/g。石莹丽<sup>[11]</sup>采用化学沉积法制备了纳米花瓣状结构ZnO,并研究了合成的ZnO形貌的不同对其电化学性能的影响,在电流达到0.5 μA时,样品的比容量高达84.9 F/g。为了提高ZnO的导电性,可以改变ZnO材料的形貌和尺寸,空心微球结构材料因其低密度、高比表面积而逐渐被国内外研究者所广泛关注,在光催化、有机染料降解、药物传输等领域有广泛的应用前景。陈燕等<sup>[12]</sup>采用溶剂热法在200℃下反应24 h得到中空ZnO空心球,研究了样品在常温下的光催化性能,其催化过程为准一级反应。Sun等<sup>[13]</sup>通过水热法合成粒径约为2 μm、壳层厚度约为300 nm的ZnO空心球,在工作温度达到380℃时,ZnO空心球对乙醇气体的灵敏度达到最高,具有快速的响应恢复时间。杨合情等<sup>[14]</sup>通过无模板法成功制备出ZnO空心微球,并研究了其在波长300 nm光的激发下,具有发光性质。另外,有关ZnO空心球的电化学性能方面的研究至今未见报道。

本文通过水热法,以硝酸锌、葡萄糖为原料,以六次甲基四胺为沉淀剂制备出ZnO空心球材料,该方法操作简单,原料便宜并且产量大,有望用于大规模生产。探索了聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)用量对产物形貌结构的影响,首次研究了ZnO空心球的电化学性质,并对ZnO粉体和ZnO空心球的电化学性能进行了比较。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

主要原料:Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、葡萄糖、PVP和六次甲基四胺,均为分析纯。

采用日本JEOL公司JSM-5510LV型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和JEM-2100型透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)观察微球的形貌与空心结构。采用德国Bruker公司D8 Advance型X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测定样品的晶体结构。采用上海辰华CH6700型电化学工作站进行循环伏安、充放电测试。

### 1.2 样品的制备

取一定量的Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、4 g葡萄糖、3 g六次甲基四胺(hexamethyltetramine, HMT)溶于100 mL去离子水中,搅拌30 min至药品全部溶解后,加入少量PVP,继续搅拌至溶液完全澄清。然后将混合后的溶液置于聚四氟乙烯内衬高压反应釜中,放入烘箱中,180℃反应6 h。待反应完成完全冷却后,取出混合液,用乙醇和去离子水分别离心清洗3次,60℃烘箱干燥6 h得到褐色粉末状样品,将得到的样品在500℃马弗炉中恒温煅烧2 h得到ZnO白色粉末。

### 1.3 电化学性能测试

将泡沫镍裁剪成1 cm\*1 cm作为电极片,分别用盐酸、丙酮、无水乙醇超声清洗30 min,烘干。将得到的ZnO白色粉末与石墨以6:1的质量比进行混合,再加入少量聚四氟乙烯乳液,在玛瑙研钵中反复研钵直至混合均匀得到黑色浆体,将其均匀涂覆到经过处理后的泡沫镍上作为工作电极,以铂电极为辅助电极,以Hg/HgO电极为参比电极组成三电极体系,在3 mol/L的KOH电解质溶液中进行电化学测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD分析

图1为前驱体煅烧500℃后得到的ZnO空心球的XRD图。从图1中可以看出产物的衍射峰在31.7°、33.3°、36.2°、47.3°、56.4°、62.7°、66.2°、68.9°处,分别对应晶面(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112),与纤锌矿相的ZnO标准衍射卡(JCPDS card 36-1451)对照基本一致且没有看到其他衍射峰,说明得到的产物为纯的ZnO且为纤锌矿相。此外,从图1中看到衍射峰强烈且尖

锐,说明得到的 ZnO 样品结晶度高。

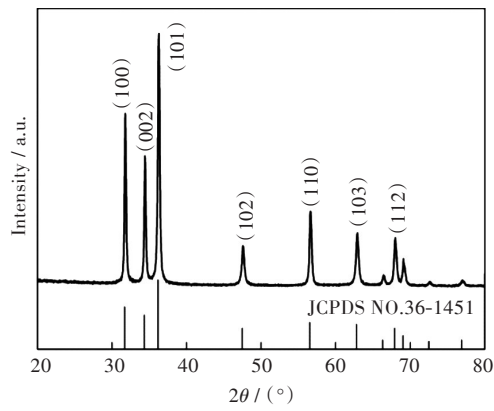


图 1 ZnO 空心球的 XRD 图  
Fig. 1 XRD pattern of ZnO hollow spheres

2.2 形貌与结构表征

保持实验其他变量不变,改变表面活性剂 PVP 的加入量,探究了表面活性剂 PVP 的用量对产物形貌的影响。图 2 为添加不同质量的 PVP 得

到的 ZnO 空心球的 SEM 图。由图 2 可知,PVP 加入量对产物形貌有很大影响。当未加入 PVP 时,球形样品的粒径很大,约 5  $\mu\text{m}$  且尺寸不均一,并出现明显的粘连现象。当加入 PVP 质量为 0.1 g 时,球形变得规整均一,只出现了少量粘连现象,尺寸也略微缩小。当质量增加到 0.13 g 时,球形形貌变得更加完善,单分散良好,尺寸均一,粒径约 2  $\mu\text{m}$  左右,也无明显粘连现象。继续加入 PVP,样品开始出现严重的团聚现象并出现少量结块,球形表面变得非常粗糙,粒径变小,约 1  $\mu\text{m}$  左右。通过上述对比可得,PVP 含量较高或者较低均不利于形成 ZnO 空心球,适量 PVP 能帮助粒子的扩散,过量的 PVP 会导致球的团聚<sup>[15]</sup>。PVP 是一种非离子型表面活性剂,当反应液中的 ZnO 晶体开始生长时,其分散到粒子的表面上,降低了表面张力,从而降低了表面能,使分散在溶液体系中的粒子保持更加稳定的状态,降低了晶体的团聚程度,起到良好的分散效果<sup>[16-17]</sup>。

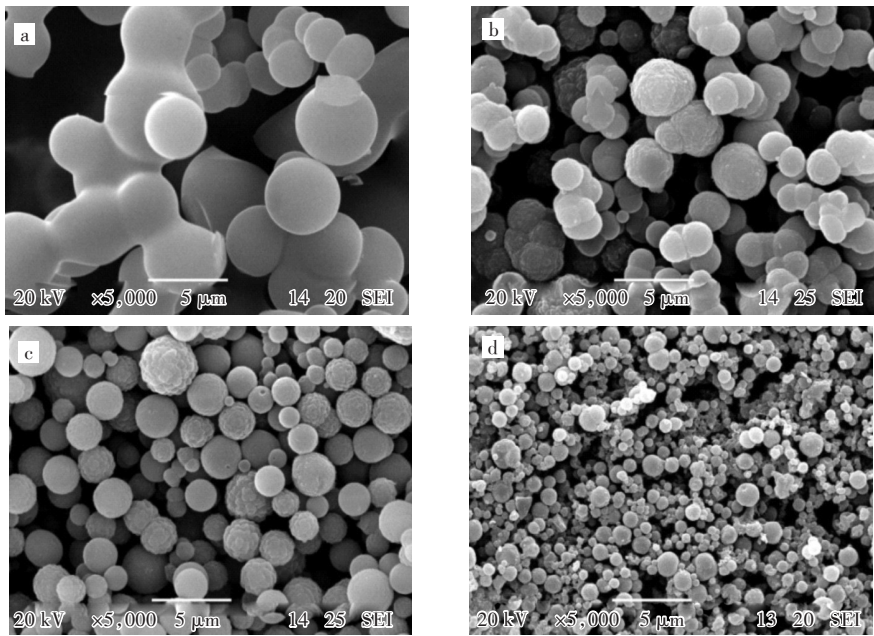


图 2 添加不同质量 PVP 的 ZnO 空心球的 SEM 图:(a)0 g,(b)0.1 g,(c)0.13 g,(d)0.2 g  
Fig. 2 SEM images of ZnO hollow spheres obtained with mass of PVP (a)0 g,(b)0.1 g,(c)0.13 g and (d)0.2 g

图 3 为 PVP 添加量为 0.13 g 时的 ZnO 空心球的不同放大倍数的 TEM 图,从图 3 中可以看到球形的中间和边缘颜色不一样,中间颜色较浅,边缘颜色较深,说明样品为空心结构,壳层厚度约为 0.2  $\mu\text{m}$ 。

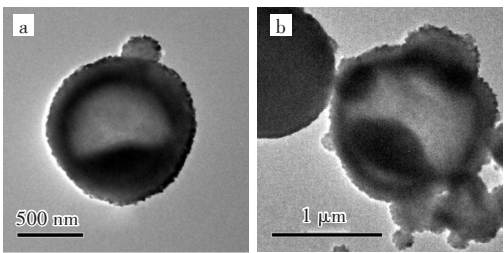


图 3 ZnO 空心球的 TEM 图:(a)50 000,(b)25 000  
Fig. 3 TEM images of ZnO hollow spheres at magnifications of (a)50 000 and (b)25 000



2.3 循环伏安分析

图4为不同样品在5 mV/s、10 mV/s、15 mV/s、20 mV/s和30 mV/s扫描速率下的循环伏安(cyclic voltammograms, CV)特性曲线。图中曲线为非对称闭合的双电层电容器曲线,两个强大的峰对应的是ZnO电极材料的氧化还原反应。在充电状态下,电解质溶液中的K<sup>+</sup>从电解质溶液中扩散到ZnO电极材料的表面及内部<sup>[18]</sup>,化学反应为:ZnO+K<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>→ZnOK。随着扫描速率的增加,氧化峰和还原峰趋近于正轴和负轴区域,这是因为在氧化还原反应中多孔结构的ZnO样品表面的离子和电子快速扩散,而且在电压扫描方向快速转换时,电流均能显示出很快的响应速度,说明该电极材料具有良好的可逆性<sup>[18-19]</sup>。通过CV曲线得到的比容量为:

$$C_p = \int IdU / \nu mV \tag{1}$$

其中,ν表示点位扫描速度(V/s);m表示电极活性物质质量(g);U表示扫描电压范围(V)。由公式

(1)计算出不同样品在5 mV/s、10 mV/s、15 mV/s、20 mV/s和30 mV/s的扫描速率下的比容量。ZnO粉体的比容量为29.32 F/g,未加入PVP的ZnO空心球的比容量为68.92 F/g,高于粉体的比容量。随着PVP的加入量增加,样品的比容量也随之增大,当PVP的加入量为0.13 g时,比容量达到最大值241.6 F/g。PVP添加量增加到0.2 g时,样品比容量下降到99.52 F/g。结合SEM形貌分析可知,加入适量PVP可以改变样品的形貌,当PVP添加量为0.13 g时,得到的空心球结构最为规整,而规整的结构材料加大了离子与电极材料有效接触面积,为电解质溶液中的离子提供了丰富的运输通道,有利于电子的传输和离子的扩散,提高了电解质溶液中电子和离子的运输效率,从而提高样品的比容量;而过量的PVP量会导致样品团聚减少其表面多孔通道,从而减少离子和电子的转移及扩散,只有少量的电解质粒子到达样品内部进行氧化还原反应,降低了比容量<sup>[20]</sup>。

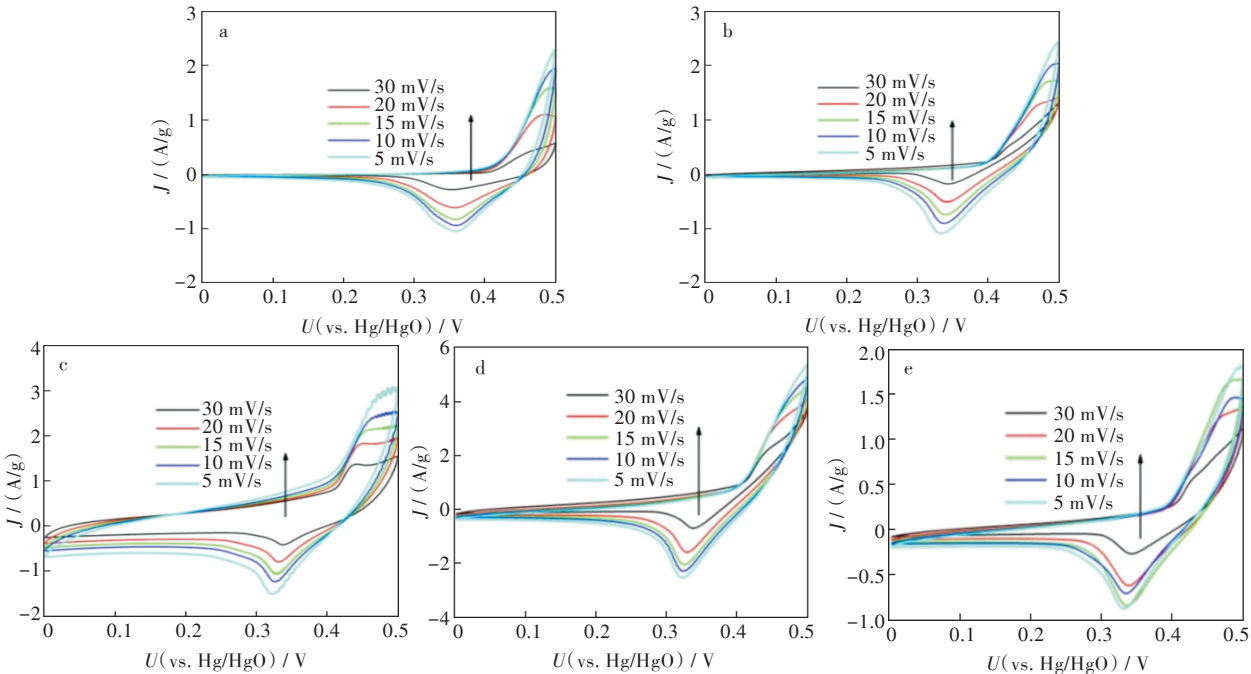


图4 试样在不同扫速下的CV曲线:(a)ZnO粉体;(b)不加PVP的ZnO空心球;(c)加入0.1 g PVP的ZnO空心球;(d)加入0.13 g PVP的ZnO空心球;(e)加入0.2 g PVP的ZnO空心球

Fig. 4 CV curves of samples at difference scan rates:(a)ZnO powder;(b)ZnO hollow spheres without PVP;(c)ZnO hollow spheres with 0.1 g PVP;(d)ZnO hollow spheres with 0.13 g PVP;(e)ZnO hollow spheres with 0.2 g PVP

2.4 恒电流放电的分析

图5为PVP添加量为0.13 g时ZnO空心球在不同电流密度下的放电曲线。由图5可知,在不同电流密度下的样品的放电曲线均呈现出近似于三角形的图形,说明ZnO空心球具有良好的电容特性。由恒电流放电测试得到的比容量为:

$$C_m = It / m\Delta V \tag{2}$$

式(2)中:I为恒定放电电流(A);t为放电时间(s);m为活性物质质量(g);ΔV为放电过程中的电压降(V)。由公式(2)可得ZnO空心球电极材料在0.5 A/g的电流密度下的比容量为137.467 F/g,在电流密度为1 A/g时的比容量为116.802 F/g,2 A/g,3 A/g时的比容量分别是78.8 F/g,43.2 F/g。在0.5 A/g的电流密度下的比容量较文献<sup>[9]</sup>报道的84.9 F/g要高很多。

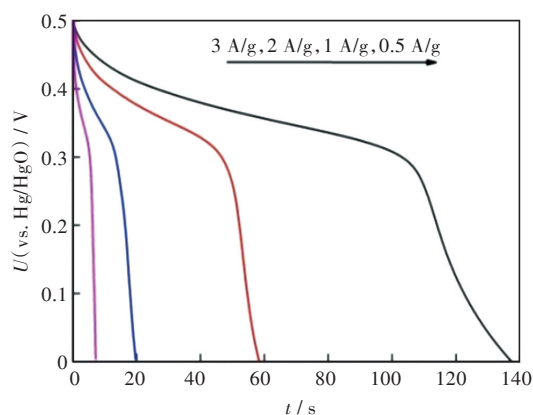


图5 ZnO空心球的恒流放电曲线

Fig. 5 Discharge curves of ZnO hollow spheres

### 3 结 语

采用水热合成法成功制备了单分散性良好、尺寸均一的ZnO空心球。表面活性剂PVP的用量对产物的形貌、尺寸及分散情况均有较大影响,最佳PVP用量为0.13 g。在5 mV/s的扫描速率下,比容量可达241.6 F/g,在0.5 A/g的充放电电流密度下,比容量为137.467 F/g。ZnO空心球制备成本低、制备工艺简单易于操作且电化学性能良好,是一种较有前景的超级电容器材料。

#### 参考文献:

- [1] WANG G P, ZHANG L, ZHANG J J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 797–828.
- [2] MILLER J R, SIMON P. Electrochemical capacitors for energy management [J]. *Science*, 2008, 321 (5889): 651–652.
- [3] 陈智栋, 高兰, 曹剑瑜, 等. 超级电容器电极材料 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 纳米管的制备及性能[J]. *化学学报*, 2011, 69 (5): 503–507.
- [4] ZHU Y R, JI X B, PAN C C, et al. A carbon quantum dot decorated  $\text{RuO}_2$  network: outstanding supercapacitances under ultrafast charge and discharge [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6 (12): 3665–3675.
- [5] MEHER S K, RAO G R. Ultralayered  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for high-performance supercapacitor applications [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (31): 15646–15654.
- [6] LI X G, WANG Z K, QIU Y F, et al. 3D graphene/ZnO nanorods composite networks as supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 620: 31–37.
- [7] LIANG K, TANG X Z, HU W C. High-performance three-dimensional nanoporous NiO film as a

- supercapacitor electrode [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(22): 11062–11067.
- [8] NAKAYAMA M, KANAYA T, INOUE R. Anodic deposition of layered manganese oxide into a colloidal crystal template for electrochemical supercapacitor [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9 (5): 1154–1158.
- [9] LI D, LIU Y R, LIN B P, et al. Graphene/metal oxide composites as electrode material for supercapacitors [J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(4): 404–415.
- [10] ALVER Ü, TANRIVERDI A, AKGÜL Ö. Hydrothermal preparation of ZnO electrodes synthesized from different precursors for electrochemical supercapacitors [J]. *Synthetic Metals*, 2016, 211: 30–34.
- [11] 石莹丽. 碳材料及其金属氧化物复合材料在超级电容器中的应用[D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
- [12] 陈燕, 张萍, 王晓玲. ZnO空心微球的制备及光催化性能研究[J]. *咸阳师范学院学报*, 2016, 31 (4): 55–58.
- [13] SUN H M, WANG L M, CHU D Q, et al. Facile template-free hydrothermal fabrication of ZnO hollow microspheres for gas sensing applications [J]. *Ceramics International*, Part B, 2014, 40(10): 16465–16473.
- [14] 杨合情, 李丽, 宋玉哲, 等. ZnO纳米片自组装空心微球的无模板水热法制备与发光性质[J]. *中国科学: B辑*, 2014, 37(5): 417–425.
- [15] THILAGAVATHI T, GEETHA D. Nano ZnO structures synthesized in presence of anionic and cationic surfactant under hydrothermal process [J]. *Applied Nanoscience*, 2014, 4(2): 127–132.
- [16] 董庆华, 李镇江. 表面活性剂对氧化锌微纳米晶形貌及光致发光性能的影响[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(3): 246–249.
- [17] REZAPOUR M, TALEBIAN N. Synthesis and investigation of Indium doping and surfactant on the morphological, optical and UV/Vis photocatalytic properties of ZnO nanostructure [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2): 3453–3460.
- [18] ZHANG Z, REN L, HAN W J, et al. One-pot electrodeposition synthesis of ZnO/graphene composite and its use as binder-free electrode for supercapacitor [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(3): 4374–4380.
- [19] LI Y M, LIU X. Activated carbon/ZnO composites prepared using hydrochars as intermediate and their electrochemical performance in supercapacitor [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2014, 148(1/2): 380–386.
- [20] WAGHMODE R B, TORANE A P. Hierarchical 3D  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanoflowers as electrode materials for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2016, 27 (6): 6133–6139.