

学校编码: 10384
学号: 20720141150072

分类号____密级____
UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

CoO 纳米晶的可控制备及其磁学和电催化
性能研究

Controlled Synthesis of CoO Nanocrystals and Their
Magnetic and Electrocatalytic Properties

齐琼琼

指导教师姓名: 陈远志 教授

专业名称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2017 年 4 月

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

| | |
|----------------------------|-----------|
| 摘 要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 第一章 绪 论..... | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 钴氧化物分类及特性 | 1 |
| 1.3 纳米钴氧化物的研究进展 | 2 |
| 1.3.1 钴氧化物的制备方法研究..... | 2 |
| 1.3.1.1 溶胶-凝胶法 | 3 |
| 1.3.1.2 水热法 | 3 |
| 1.3.1.3 激光蒸凝法 | 4 |
| 1.3.1.4 高温有机液相法 | 4 |
| 1.3.2 钴氧化物纳米材料的应用研究..... | 7 |
| 1.3.2.1 在电子、电器元件中的应用 | 7 |
| 1.3.2.2 在催化剂方面的应用研究 | 7 |
| 1.3.2.3 在超级电容器方面的应用 | 11 |
| 1.3.2.4 在锂电池方面的应用 | 11 |
| 1.4 本课题的研究意义和主要内容 | 12 |
| 参考文献 | 14 |
| 第二章 实验方法和表征手段..... | 23 |
| 2.1 实验试剂及仪器 | 23 |
| 2.2 制备方法 | 24 |
| 2.2.1 c-CoO 纳米晶 | 24 |
| 2.2.2 h-CoO 纳米晶 | 25 |
| 2.3 测试方法 | 25 |
| 2.3.1 X-Ray 衍射分析 | 25 |
| 2.3.2 透射电子显微分析..... | 25 |

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| 2.3.3 红外光谱分析..... | 26 |
| 2.3.4 X射线光电子能谱（XPS）分析..... | 26 |
| 2.3.5 磁性测试分析..... | 26 |
| 2.3.6 电催化性能分析..... | 27 |
| 2.3.6.1 样品热处理..... | 27 |
| 2.3.6.2 电极的准备..... | 27 |
| 第三章 CoO 纳米晶的制备与结构表征 | 29 |
| 3.1 引言 | 29 |
| 3.2 实验过程和思路 | 29 |
| 3.3 实验方法 | 30 |
| 3.3.1 形貌表征..... | 30 |
| 3.3.2 成份和结构分析..... | 32 |
| 3.4 CoO 纳米晶制备过程中的影响因素 | 33 |
| 3.4.1 水的含量的影响..... | 34 |
| 3.4.2 表面活性剂的影响..... | 35 |
| 3.4.3 反应时间的影响..... | 37 |
| 3.4.4 钴前驱体种类的影响..... | 39 |
| 3.5 反应机理的探讨 | 41 |
| 3.6 本章小结 | 45 |
| 参考文献 | 46 |
| 第四章 CoO 纳米晶的磁学和电催化性能表征 | 49 |
| 4.1 引言 | 49 |
| 4.2 磁学性能分析 | 49 |
| 4.2.1 ZFC-FC 曲线分析..... | 49 |
| 4.2.2 高磁场条件下温度对磁性的影响分析..... | 50 |
| 4.2.3 磁滞回线分析..... | 51 |
| 4.3 电催化性能分析 | 52 |
| 4.3.1 OER 电催化活性测试..... | 52 |
| 4.3.2 OER 电催化循环伏安（CV）测试..... | 54 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 4.3.3 OER 电催化交流阻抗 (EIS) 测试 | 55 |
| 4.3.4 析氧反应 (OER) 机理 | 56 |
| 4.4 本章小结 | 59 |
| 参考文献 | 60 |
| 第五章 全文总结 | 64 |
| 攻读硕士学位期间发表的论文 | 66 |
| 致谢 | 67 |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of contents

| | |
|--|-----------|
| Abstract in Chinese | I |
| Abstract in English | II |
| Chapter 1 Preface | 1 |
| 1.1 Introduction | 1 |
| 1.2 The classification and properties of cobalt oxides | 1 |
| 1.3 The research progress of nanoscale cobalt oxides | 2 |
| 1.3.1 The preparation methods of cobalt oxides..... | 2 |
| 1.3.1.1 Sol-Gel method | 3 |
| 1.3.1.2 Hydrothermal method | 3 |
| 1.3.1.3 Steam laser coagulation method | 4 |
| 1.3.1.4 Organic solution method..... | 4 |
| 1.3.2 The applications of cobalt oxides nanomaterials | 7 |
| 1.3.2.1 Applications on the electronic and electrical components | 7 |
| 1.3.2.2 Applications on catalysts..... | 7 |
| 1.3.2.3 Applications on supercapacitor | 11 |
| 1.3.2.4 Applications on lithium-ion batteries..... | 11 |
| 1.4 Research significance and main contents | 12 |
| References | 14 |
| Chapter 2 Experiment and characterization methods | 23 |
| 2.1 The experiment reagents and instruments | 23 |
| 2.2 The preparation methods | 24 |
| 2.2.1 c-CoO nanocrystals | 24 |
| 2.2.2 h-CoO nanocrystals..... | 25 |
| 2.3 Measurement methods | 25 |
| 2.3.1 X-ray diffraction analysis | 25 |
| 2.3.2 Transmission electron microscopy analysis..... | 25 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3.3 Infrared spectroscopic analysis | 26 |
| 2.3.4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis | 26 |
| 2.3.5 Magnetic test | 26 |
| 2.3.6 Electric catalytic performance analysis | 27 |
| 2.3.6.1 Heat treatment of samples | 27 |
| 2.3.6.2 Preparation of electrodes | 27 |
| Chapter 3 Preparation and characterization of CoO nanocrystals.. | 29 |
| 3.1 Introduction..... | 29 |
| 3.2 The experimental process and train of thought | 29 |
| 3.3 The experimental results and discussions..... | 30 |
| 3.3.1 Characterization of microtopography | 30 |
| 3.3.2 Composition and structure analysis | 32 |
| 3.4 Influencing factors in the preparation of CoO nanocrystals | 33 |
| 3.4.1 Effect of content of water..... | 34 |
| 3.4.2 Effect of surfactants | 35 |
| 3.4.3 Effect of reaction times | 35 |
| 3.4.4 Effect of precursors | 40 |
| 3.5 Exploration of reaction mechanism | 42 |
| 3.6 Summary of this section | 45 |
| References..... | 46 |
| Chapter 4 Characterization of magnetic and catalytic properties of | |
| CoO nanocrystals..... | 49 |
| 4.1 Introduction..... | 49 |
| 4.2 Magnetism performance analysis..... | 49 |
| 4.2.1 ZEC-FC analysis | 49 |
| 4.2.2 The influence analysis of temperature on magnetism under high magnetic | |
| field | 50 |
| 4.2.3 Hysteresis loop analysis | 51 |
| 4.3 Electrocatalysis performance analysis | 52 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.1 OER electric catalytic activity test..... | 52 |
| 4.3.2 OER electrocatalysis cyclic voltammograms (CV) test..... | 54 |
| 4.3.3 OER electrocatalysis impedance (EIS) test | 55 |
| 4.3.4 Mechanism of oxygen evolution reaction (OER) | 56 |
| 4.4 Summary of this section | 59 |
| References | 60 |
| Chapter 5 Conclusions | 64 |
| Publications | 66 |
| Acknowledges | 67 |

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

纳米钴氧化物因其特殊的物理和化学性质，在光学、磁学、催化和生物医学等领域有着广泛的应用前景。氧化亚钴（CoO）纳米材料作为纳米钴氧化物的一种，在电池、电子、电器元件以及催化等方面的应用也日渐广泛，然而不同形貌结构的 CoO 纳米晶所表现出的性能大有不同。本文采用有机液相法，合成了不同晶体结构和形貌的 CoO 纳米晶，通过研究不同制备参数对最终晶体结构和形貌的影响，得到了多枝状的立方 CoO (c-CoO) 纳米晶和多棒状的六方 CoO (h-CoO) 纳米晶，并对其形成机理、磁学特性以及电催化性能作了初步探讨。获得的主要结果总结如下：

(1) 以硬脂酸钴为前驱体，十八烯为溶剂，控制体系中水的含量，合成了两种 CoO 纳米晶，结合透射电镜和 X 射线衍射表征发现，含水的实验体系得到的是多枝状且沿着[100]晶向生长的立方晶型 CoO 纳米晶，而不含水的实验体系得到的是多棒状且沿着[001]晶向生长的六方晶型 CoO 纳米晶。通过调节反应体系中水的含量、表面活性剂种类、保温时间及钴前驱体种类等因素，发现两种不同晶体结构和形貌的 CoO 只有在硬脂酸钴、十八烯和水存在的体系中才能制备出来，且形貌较均一。结合红外分析及反应过程的颜色变化，我们给出了两种 CoO 纳米晶的形成机理。

(2) 对制备的两种 CoO 纳米晶进行磁学性质的表征，结果显示：c-CoO 纳米晶具有室温反铁磁性，而 h-CoO 纳米晶具有室温弱铁磁性。最后，对制备出的两种 CoO 纳米晶以及退火后的样品进行电化学性质的表征，结果表明：退火后的起始电位有所降低，退火后样品的 Tafel 斜率降低，并且电荷转移电阻也有所降低，说明退火的过程可以促进 CoO 纳米晶的电催化动力学，提高电催化活性。

关键字：CoO 纳米晶；有机液相法；磁学性质；电催化性质

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Cobalt oxides nanocrystals have extensive application prospects in the field of optics, magnetic materials, catalysis and biomedicine because of their special physical and chemical properties. As a kind of nanoscale cobalt oxides, the cobalt (II) oxide (CoO) nanocrystals have more wide applications in batteries, electronics, catalytic and so on. Since the performances of CoO nanocrystals are dependent greatly on their shapes and structures, the controllable synthesis of CoO nanocrystals with desired shape and crystal phases has received intensive interest. In this thesis, we synthesized CoO nanocrystals with different crystal structures and morphology by organic solution method. By studying the influences of different preparation parameters to the final crystalline structure and morphology, we prepared cubic CoO (c-CoO) and wurtzite CoO (h-CoO) nanorods. Furthermore, we have made the preliminary discussion about their formation mechanisms, magnetic properties and electric catalytic performance. The main conclusions are summed up as follows:

(1) By using cobalt stearate as precursor, 1-octadecene as solvent, the water as a controlling parameter, we synthesized two kinds of CoO nanocrystals. For the experimental system without water, we synthesized the CoO multi-branches nanorods along the [100] direction with a cubic crystalline structure. For the experimental system with water, we synthesized the CoO nanorods along the [001] direction with a hexagonal crystalline structure. We adjusted the contents of water, the types of surfactant, the heating preservation time and cobalt precursor species in the reaction system and obtained CoO nanorods with two different crystal structures and morphologies. The morphology is relatively uniform only with the system contained cobalt stearate, 1-octadecene and water. By combining infrared analysis and color changes of reaction process, we proposed the formation mechanisms of two CoO nanocrystals.

(2) The research of magnetic properties showed that the c-CoO nanorods was antiferromagnetic and h-CoO nanorods was weakly ferromagnetic. Finally, the

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts 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.

厦门大学博硕士论文摘要库