

纳米 CoS-x 的合成及其缺陷热力学性质探究

孙浩¹ 陆胜达¹ 任博¹ 任树权¹ 冉云飞¹ 黄在银^{1,2*}

1. 广西民族大学 化学化工学院, 广西 南宁 530006

2. 广西高校食品安全与药物分析化学重点实验室, 广西 南宁 530006

[摘要] 缺陷工程是半导体材料中金属活性中心与局部配位环境的调控手段, 构建高效稳定的缺陷材料对促进缺陷工程的实际应用具有重要意义。该工作通过溶剂热法制备纳米 CoS 结合超声调控时间引入不同程度的硫空位缺陷, 得到了系列模型材料, 并通过 X 射线粉末衍射、拉曼光谱散射等表征手段对其形貌、结构、组成进行分析。以不同量的缺陷纳米 CoS 为一个系统, 测定其热力学电导率, 并根据缺陷纳米材料的热力学理论, 推导其热力学性质与缺陷量以及温度之间的关系, 继而得出了缺陷纳米 CoS 溶解热力学性质、摩尔表面热力学性质与偏摩尔表面热力学性质的缺陷效应和温度效应。结果表明, 纳米材料缺陷量大小和温度分别对溶解热力学、摩尔表面热力学以及偏摩尔表面热力学有显著影响, 且均具有良好的线性关系, 可以定量地描述纳米材料热力学性质与缺陷程度的依赖性规律, 有助于缺陷纳米材料热力学性质的研究和应用。

[关键词] 缺陷材料; 缺陷效应; 温度效应; 热力学理论

DOI: 10.33142/nsr.v1i2.14014

中图分类号: O626.323

文献标识码: A

Synthesis of Nano CoS-x and Investigation of its Defect Thermodynamics Properties

SUN Hao¹, LU Shengda¹, REN Bo¹, REN Shuquan¹, RAN Yunfei¹, HUANG Zaiyin^{1,2*}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning, Guangxi, 530006, China

2. Key Laboratory of Guangxi Colleges and Universities for Food Safety and Pharmaceutical Analytical Chemistry, Nanning, Guangxi, 530006, China

Abstract: Defect engineering is a means of regulating the metal active centers and local coordination environment in semiconductor materials. Constructing efficient and stable defect materials is of great significance for promoting the practical application of defect engineering. This work prepared nano CoS by solvothermal method combined with ultrasound controlled time to introduce different degrees of sulfur vacancy defects, and obtained a series of model materials. Their morphology, structure, and composition were analyzed by characterization methods such as X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy scattering. Using different quantities of defective nano CoS as a system, the thermodynamic conductivity was measured, and based on the thermodynamic theory of defective nanomaterials, the relationship between their thermodynamic properties, defect quantity, and temperature was derived. Subsequently, the thermodynamic properties of defect nano CoS dissolution, molar surface thermodynamic properties, and partial molar surface thermodynamic properties of defect effects and temperature effects were obtained. The results indicate that the size and temperature of defects in nanomaterials have significant effects on dissolution thermodynamics, molar surface thermodynamics, and partial molar surface thermodynamics, respectively, and all have good linear relationships. They can quantitatively describe the dependence of thermodynamic properties of nanomaterials on defect degree, which is helpful for the research and application of thermodynamic properties of defective nanomaterials.

Keywords: defective materials; defect effect; temperature effect; thermodynamic theory

引言

纳米材料中的缺陷既能激活纳米材料惰性基面又能促进底物的吸附、活化^[1], 参与光催化反应^[2], 在低浓度主要形成电子和空穴的俘获中心, 而高浓度则转变为电子和空穴的复合中心, 对半导体材料的电子结构、光谱吸收及光生电子空穴的激发、迁移和复合过程均有重要的影响, 在催化、储能、传感等领域有着广泛的应用前景。纳米材料表面空位缺陷类型包括表面原子失配、表面非晶化、表面杂质吸附、表面空位及复合空位等。CoS 因其独特的催化、电和磁性能以及在许多工业领域中加氢脱硫^[3]和加氢脱芳构化的潜在应用而成为重要材料。尽管形状控制研究

正在半导体和金属纳米晶体上积极开展, 但很少有学者直接针对 CoS 惰性基面^[4]进行研究。而缺陷二维材料由于其独特的形貌及电子结构而成为探索激活 CoS 基面的研究热点。此外, 缺陷二维材料还是催化表面物理化学^[5]重要理论研究的理想模型, 研究其物理化学性质是探索利用 CoS 缺陷纳米材料不可或缺的理论支撑。

设计具有空位硫缺陷来获得高催化界面活性, 让一小部分阳离子空位可以充当颗粒表面的活性位点是当下主流研究方向, 谢毅院士经实验与理论分析发现, 超薄 BiOCl 纳米片活性的提升主要源于其表面的空位缺陷^[6]。郝维昌教授借助理论和实验证实, 缺陷态的引入能使价带

中的电子更易被激发至新的缺陷能级,这既拓展了光的吸收范围,又加速了光生载流子的分离^[7]。

本文超声处理 CoS,在特定条件下通过控制超声时间,制得不同缺陷量的纳米材料。该方法所得缺陷产率高、分散性较好。基于溶解热力学原理,采用操作简单、灵敏度高的溶解度法测定缺陷 CoS 材料的电导率,获取其溶解平衡常数和溶解热力学函数,并将其与溶解热力学理论、电化学热力学平衡原理和热力学循环法相结合,进一步获取缺陷 CoS 材料偏摩尔表面热力学函数、摩尔表面热力学函数,旨在对缺陷纳米晶材料的制备、溶解、催化等应用提供重要借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂

四水合乙酸钴 $C_4H_{14}CoO_8$ (分析纯) 购于上海国药有限公司;油酸 $C_{18}H_{34}O_2$ (分析纯) 购于阿拉丁试剂有限公司;硫代乙酰胺 C_2H_5NS (分析纯) 购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

MiniFlex 600X 射线衍射仪 (XRD) (日本理学株式会社); in-Via 激光共聚焦显微拉曼光谱仪 (英国雷尼绍公司); GGL-5 高温管式炉 (合肥开尔纳米技术有限责任公司); 超高精度低温恒温槽 (XOGDH-0506, 南京先欧仪器制造有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 含 S 缺陷 CoS 的制备

CoS 的制备:称取 0.4075g $C_4H_{14}CoO_8$ 放入烧杯中用玻璃棒碾碎,加入油酸超声溶解完全后再加入硫代乙酰胺

(TAA),将得到的溶液置于烧杯中在常温下磁力搅拌 1h;将上述溶液于高压反应釜中 $180^\circ C$ 反应后得到产物,分别取两份样品分散到无水乙醇中,超声处理 2h、2.5h、3h、3.5h 后转移至聚四氟乙烯反应釜中,分别于 $220^\circ C$ 条件下加热处理,待反应釜自然冷却,过滤收集黑色沉淀,用无水乙醇进行洗涤后,置于真空干燥箱烘干。所得样品分别记为 Eth2.0-CoS、Eth2.5h-CoS、Eth3.0h-CoS、Eth3.5h-CoS。

2 结果与讨论

2.1 CoS_x 的结构与形貌分析

通过 X 射线衍射仪、激光共聚焦显微拉曼光谱仪对制备的 CoS_x 进行表征,结果如图 1 所示:

本文制备的缺陷纳米 CoS 的 XRD 谱图 (图 1a) 与标准谱图 JCPDS 卡片 NO. 19-0363 对比后未发现明显杂峰,以上结论均可得出已经成功制备出 CoS 缺陷材料,猜测 CoS 缺陷材料中 S 空位的浓度有所不同。究表明拉曼峰位置的偏移代表缺陷的产生^[8],缺陷程度与峰偏移大小呈线性关系,由图 1b 可知峰位置发生偏移,证明已产生缺陷且随着超声时间增加,且缺陷程度不断增大。

2.2 缺陷量及温度对缺陷标准摩尔溶解热力学函数的影响

2.2.1 缺陷量及温度对标准摩尔溶解吉布斯自由能的影响

根据标准溶解平衡常数的对数公式可得缺陷纳米硫化钴在相应条件下其平衡时的标准吉布斯自由能如图 2:

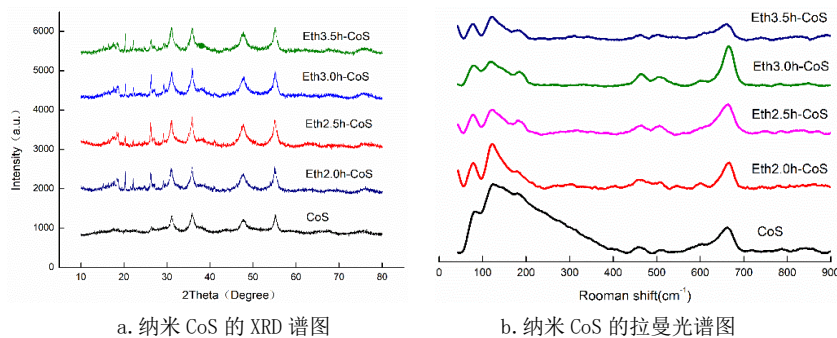


图 1 纳米 CoS 的 XRD 谱图和纳米 CoS 的拉曼光谱图

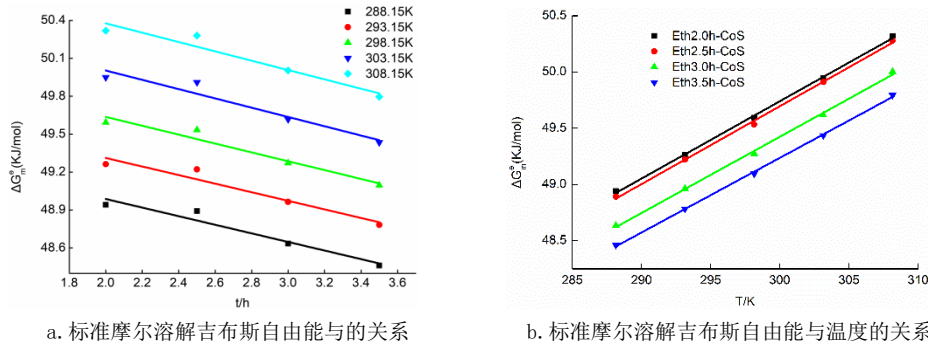


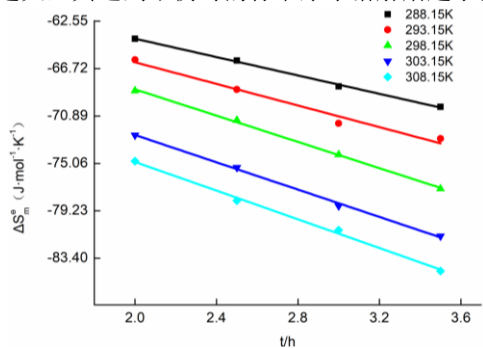
图 2 纳米硫化钴缺陷程度及温度与标准摩尔溶解吉布斯自由能的关系

由图 4 缺陷纳米硫化钴标准摩尔溶解吉布斯自由能与其缺陷程度的关系可得，二者呈线性关系，且随着缺陷程度越大，其达到平衡时的标准摩尔溶解吉布斯自由能越小；此外，随着温度的升高，标准摩尔溶解吉布斯自由能呈现上升趋势。

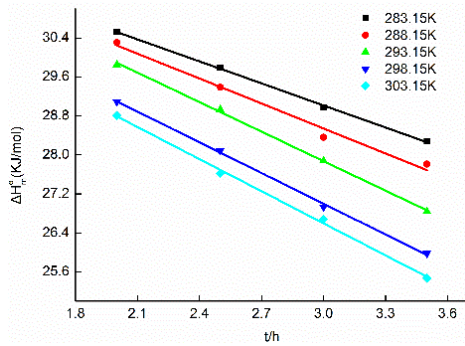
2.2.2 缺陷量及温度对标准摩尔溶解焓以及标准摩尔溶解熵的影响

由标准摩尔吉布斯自由能对温度求导可得缺陷纳米硫化钴在不同温度下其平衡时的标准溶解焓。

根据图 3b 可以看出超声时间越长标准溶解焓的变化量越大，由标准摩尔吉布斯自由能与标准摩尔熵的关系计算，在不同温度下其平衡时的标准溶解焓，随着纳米硫化钴缺陷程度越大，其达到平衡时的标准摩尔溶解焓越小；



a. 标准摩尔溶解熵与缺陷程度的关系



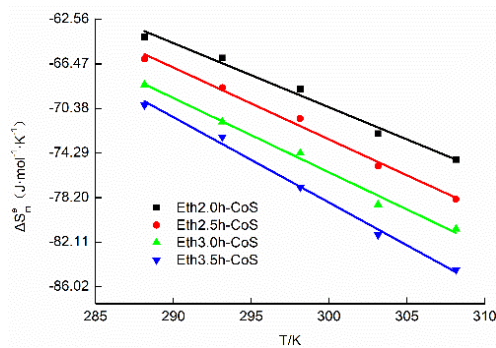
c. 标准摩尔溶解焓与缺陷程度的关系

此外，随着温度的升高，纳米硫化钴及其缺陷的标准摩尔溶解焓呈下降趋势，且温度越高，其标准摩尔溶解焓变化越大。

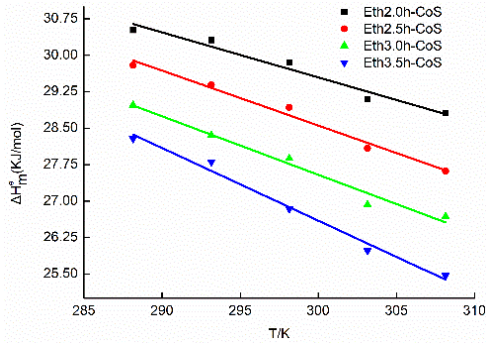
2.3 缺陷量及温度对偏摩尔表面热力学函数的影响

2.3.1 缺陷量及温度对偏摩尔表面吉布斯能的影响

图 4 所示，随着纳米硫化钴缺陷程度的增大，其达到平衡时的偏摩尔表面吉布斯自由能明显增加，随着温度的升高，纳米硫化钴及其缺陷的偏摩尔表面吉布斯自由能呈现下降趋势，是由于随着缺陷程度增大分散性得到加强，表面相存在的粒子数急剧增加且占总粒子数的比例绝大多数，表面相的原子由于受力不均、其力场尚未饱和且存在悬空键，具有高表面能，且纳米硫化钴缺陷程度越大，其偏摩尔表面吉布斯自由能变化越大。

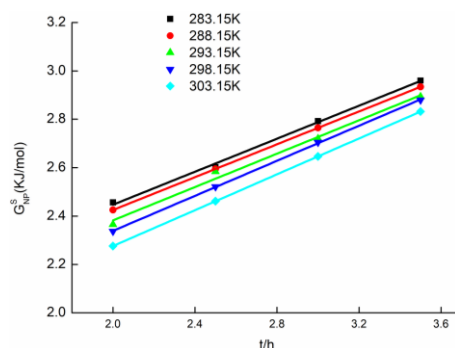


b. 标准摩尔溶解熵与温度的关系

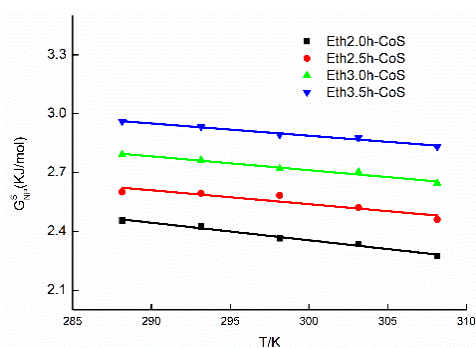


d. 标准摩尔溶解焓与温度的关系

图 3 标准摩尔溶解函数与纳米硫化钴缺陷程度及温度的关系



a. 偏摩尔表面吉布斯自由能与缺陷程度的关系



b. 偏摩尔表面吉布斯自由能与温度的关系

图 4 偏摩尔表面吉布斯自由能与纳米硫化钴缺陷程度及温度的关系

2.3.2 缺陷量及温度对偏摩尔表面焓和偏摩尔表面熵的影响

由图 5 可得，随着纳米硫化钴缺陷程度越大，其达到平衡时偏摩尔表面熵越大；此外，随着温度的升高，缺陷纳米硫化钴的偏摩尔表面熵呈下降趋势。此外，随着温度的升高，缺陷纳米硫化钴的偏摩尔表面焓呈下降趋势，当温度升高时，偏摩尔表面焓和偏摩尔表面熵的值均减小。结合图 3 可知，在溶解过程中，随着温度的升高，标准摩尔溶解焓和标准摩尔溶解熵逐渐减小，导致缺陷纳米硫化钴的偏摩尔表面焓和偏摩尔表面熵的值均减小。

2.4 摩尔表面热力学函数的缺陷效应及温度效应

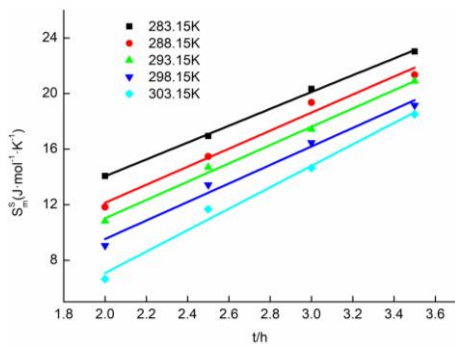
2.4.1 摩尔表面吉布斯能的缺陷效应及温度效应

由图 6 可得，随着纳米硫化钴缺陷程度越大，其达

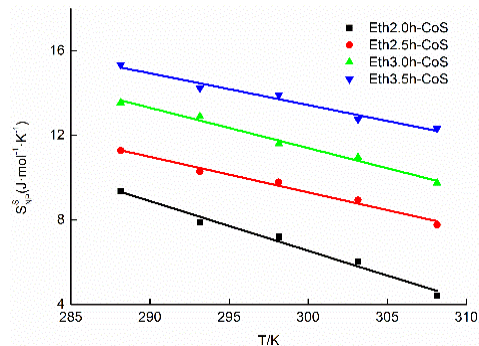
到平衡时摩尔表面吉布斯自由能越大；此外，随着温度的升高，摩尔表面吉布斯自由能呈下降趋势，且纳米硫化钴的缺陷程度越大，其摩尔表面吉布斯自由能变化越大。其原因是纳米硫化钴的比表面能随着缺陷程度的增大而减小。

2.4.2 摩尔表面焓、熵的缺陷效应及温度效应

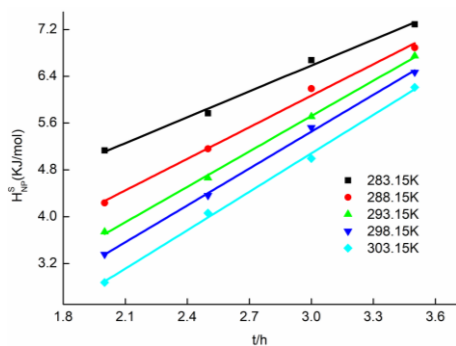
随着纳米硫化钴缺陷程度越大，其达到平衡时摩尔表面熵越大；此外，随着温度的升高，纳米硫化钴及其缺陷的摩尔表面熵呈下降趋势，其摩尔表面熵变化幅度越大。由于随着缺陷程度的增长，表面缺陷增加，纳米硫化钴的比表面积在减小；随着温度的升高，使纳米硫化钴表面的原子数量减少，这两种情况的加和使得表面的无序程度减小，从而导致表面摩尔熵减小。



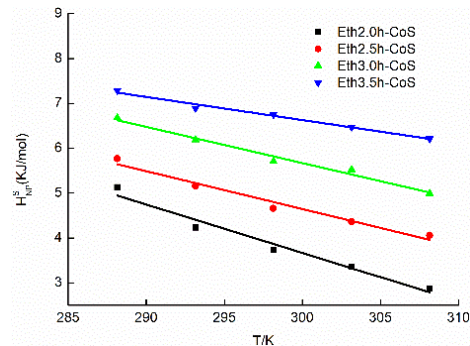
a. 偏摩尔表面熵与缺陷程度的关系



b. 偏摩尔表面熵与温度的关系

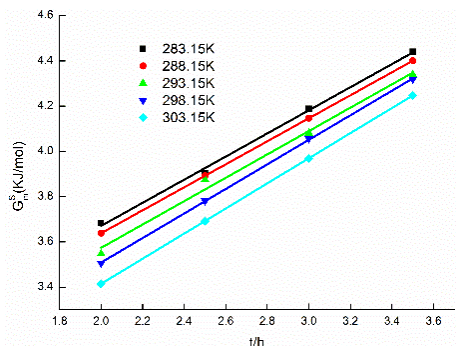


c. 偏摩尔表面焓与缺陷程度的关系

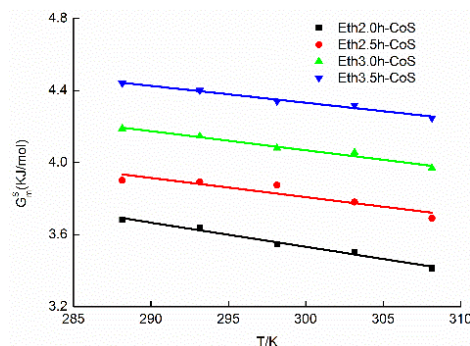


d. 偏摩尔表面焓与温度的关系

图 5 偏摩尔表面熵与纳米硫化钴缺陷程度及温度的关系



a. 摩尔表面吉布斯能与缺陷程度的关系



b. 摩尔表面吉布斯能与温度的关系

图 6 摩尔表面吉布斯能与纳米硫化钴缺陷程度及温度的关系

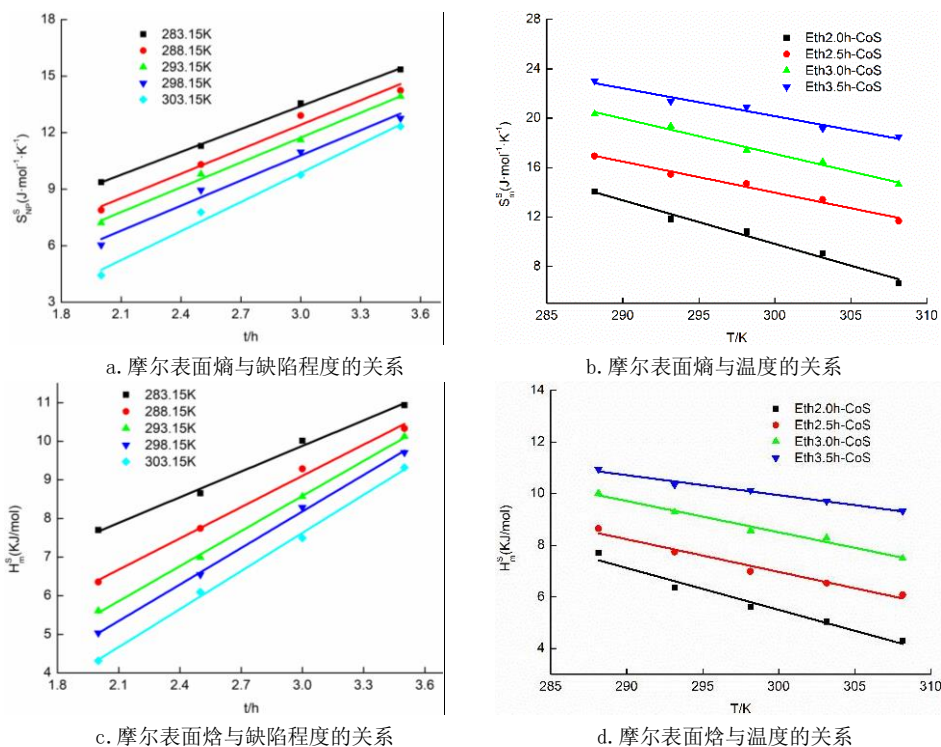


图7 摩尔表面熵与纳米硫化钴缺陷程度及温度的关系

3 结论

本文通过水热法制备了CoS再经过超声获得5种不同缺陷量的CoS,结合溶解法探究了缺陷量大小和温度对缺陷纳米CoS热力学函数的影响,结果表明:(1)采用超声法可获得不同缺陷量的CoS,且随着超声时间增加缺陷量增大,本方法快捷,简便,为缺陷制备探究开辟了新道路。

(2)缺陷量对纳米粒子热力学性质具有显著影响。当温度一定、缺陷量改变时,随着缺陷量的升高缺陷纳米CoS的标准摩尔溶解热力学函数、偏摩尔表面热力学函数、摩尔表面热力学函数均逐渐减小;这种性质对固体表面物理与表面热化学研究具有重要意义与价值;(3)缺陷会对材料的各种性能产生重大影响,研究缺陷纳米材料的热力学性质,正确地理解缺陷对热力学性质的影响,不仅是材料基础研究的内容,在半导体、催化等工业应用中也极为重要。为材料力学,表面物理化学,化学的研究提供重要理论参考。

基金项目:国家自然科学基金项目(21873022,21573048,22263001);互联网+大学生创新训练项目,项目编号202210608130,项目名称:自修复双功能双活性催化剂的构筑及其芬顿催化研究。

[参考文献]

[1] Park H, Ma G J, Yoon B K, et al. Comparing Protein Adsorption onto Alumina and Silica Nanomaterial Surfaces: Clues for Vaccine Adjuvant Development[J]. *Langmuir*, 2021, 37(3):1306-1314.
 [2] Zhou Z, Li B, Liu X, et al. Recent Progress in

Photocatalytic Antibacterial[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2021, 4(5):3909-3936.

[3] Li H, Liu J, Li J, et al. Promotion of the Inactive Iron Sulfide to an Efficient Hydrodesulfurization Catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7):4805-4816.

[4] Almeida K, Peñ a P, Rawal T B, et al. A Single Layer of MoS₂ Activates Gold for Room Temperature CO Oxidation on an Inert Silica Substrate[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(11):6592-6598.

[5] Somorjai G A. The Evolution of Surface Chemistry. A Personal View of Building the Future on Past and Present Accomplishments[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(36):9201-9213.

[6] Wu Z, Li Z, Tian Q, et al. Protonated Branched Polyethyleneimine Induces the Shape Evolution of BiOCl and Exposed {010} Facet of BiOCl Nanosheets[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(9):5479-5491.

[7] Dong J, Han J, Liu Y, et al. Defective Black TiO₂ Synthesized via Anodization for Visible-Light Photocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(3):1385-1388.

[8] 孙淑敏, 闫培琦, 侯一航, 等. 含S缺陷MoS₂的合成及其电化学析氢反应性能研究[J]. *轻工学报*, 2021, 36(2):55-63.

通讯作者简介:黄在银(1952—),男,湖北巴东人,广西民族大学教授,主要从事纳米材料的制备及应用的研究。