

溶解度法测定缺陷 MoS₂ 粒子热力学函数

黄艳妮 黄铃媚 王晨晨 卢虹吟 侯裕建 黄在银*

广西民族大学 化学化工学院, 广西 南宁 530006

[摘要]与块状材料相比, 纳米材料因其更大的比表面积和更强的表面反应活性, 展现出优越的物理化学性能。基于这一优势, 本论文通过精确定量调控二维纳米材料表面硫缺陷, 成功合成了一系列具有不同硫缺陷浓度的 MoS_{2-x} 材料。采用溶解度法测定了材料的电导率, 进而推导出其溶解热力学函数。通过整理所得数据, 证明了其缺陷程度和温度对表面热力学函数具有直接影响作用, 揭示了硫缺陷活性结构活度关系的热力学, 该研究为二维纳米缺陷热力学提供了参考价值, 丰富和发展了二维缺陷材料的科学内涵和应用。

[关键词] 纳米材料; 硫缺陷; 溶解度法; 热力学

DOI: 10.33142/nsr.v1i3.14929

中图分类号: TB333

文献标识码: A

Determination of Thermodynamic Functions of Defective MoS₂ Particles Using Solubility Method

HUANG Yanni, HUANG Lingmei, WANG Chenchen, LU Hongyin, HOU Yujian, HUANG Zaiyin*

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

Abstract: Compared with block materials, nanomaterials exhibit superior physical and chemical properties due to their larger specific surface area and stronger surface reactivity. Based on this advantage, this paper successfully synthesized a series of MoS_{2-x} materials with different sulfur defect concentrations by precisely quantitatively controlling the surface sulfur defects of two-dimensional nanomaterials. The conductivity of the material was measured using the solubility method, and its dissolution thermodynamic function was derived. By organizing the obtained data, it was demonstrated that the degree of defects and temperature have a direct impact on the surface thermodynamic functions, revealing the thermodynamic relationship between the activity of sulfur defect active structures. This study provides reference value for the thermodynamics of two-dimensional nanodefekt materials, enriches and develops the scientific connotation and applications of two-dimensional defect materials.

Keywords: nanomaterials; sulfur defects; solubility method; thermodynamics

在材料科学中, 纳米材料因其独特的物理化学特性, 如较大的比表面积、更高的表面能以及更强的表面反应活性, 广泛应用于催化、储能、传感器等多个领域^[1]。与传统的块状材料相比, 纳米材料的表面原子和缺陷具有更高的活性, 这使得其在许多反应中表现出更优异的性能。例如, 二维材料因其层状结构、较薄的厚度和易于调控的表面性质, 成为研究的热点。MoS₂作为一种典型的过渡金属硫化物材料, 具有良好的电子和光学性能, 但其在催化和电化学领域的应用仍然受到表面缺陷的限制^[2]。硫缺陷是影响 MoS₂性能的关键因素之一, 通过调控硫缺陷的浓度和分布, 可以显著提高其在催化反应中的活性和稳定性^[3]。

近年来, 调控材料表面缺陷的策略成为改善其性能的有效途径。通过引入适量的硫缺陷, 可以调节 MoS₂的电子结构, 优化其表面能量分布, 从而增强其催化性能和电导性^[4]。然而, 硫缺陷的引入往往伴随一定的热力学变化, 这些变化不仅影响材料的稳定性, 也决定了其在不同条件下的反应性^[5]。因此, 研究硫缺陷对 MoS₂及其他二维材料热力学性质的影响, 对于理解其表面行为及优化其应用至关重要。

本研究旨在深入探索二硫化钼在超声处理条件下的

缺陷生成及其对材料性能的影响。首先, 将通过不同的超声处理时间来控制 MoS₂ 的缺陷程度, 以研究超声时间对纳米材料缺陷形成的具体影响。通过采用 X 射线衍射对物质材料进行表征。利用溶解度法^[6]来测定经超声处理后缺陷 MoS₂ 材料的电导率, 从而获取其溶解平衡常数和热力学函数。通过结合溶解热力学原理、电化学热力学平衡原理以及热力学循环法, 深入分析和推导缺陷 MoS₂ 材料的偏摩尔表面热力学函数及其生成热力学函数^[7]。本研究方法和发现预计为理解和利用 MoS₂ 纳米材料的缺陷热力学性质提供重要的理论基础。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

试剂: 二水合钼酸钠、氢氧化钠、L-半胱氨酸、聚乙烯吡咯烷酮、无水乙醇, 均为分析纯, 使用前未进行进一步纯化。

仪器: 电导率仪 (DDS-308 型)、X 射线粉末衍射仪 (MiniFlex 600)、集热式恒温加热磁力搅拌器 (DF-101S)、数控超声波清洗器 (JP-100S)、电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9023)、高速冷冻离心机 (H1850R)、真空干燥箱 (DZF-6050)、超高精度恒温水槽 (XOGDH-0506)

1.2 实验方法

1.2.1 MoS₂的制备

在室温条件下称取一定量 Na₂MoO₄ · 2H₂O 放于 205 mL 烧杯中,加入 160mL 去离子水将其溶解,用 0.1mol/L NaOH 将溶液调节至 pH=6.5,再添加一定量 L-半胱氨酸与不同量的 PVP,将混合物搅拌 5 分钟,将溶液转移到聚四氟乙烯内衬高压釜中,密封并在 180℃的烘箱中加热持续 48 小时后收集产品,分别用水和乙醇洗涤 10 次,收集洗涤后样品,置于 80℃的真空烘箱中干燥持续 12 小时以获得 MoS₂。

1.2.2 缺陷 MoS₂的制备

将 0.1000g 已制备的 MoS₂ 分别分散于 60ml 的无水乙醇中,将样品分别置于超声波清洗机中,进行 3 小时的超声处理。经过超声处理 3 小时后,将其转移至聚四氟乙烯反应釜中,分别于 220℃条件下加热处理 4h/8h/16h/24h,醇洗五次并在真空中干燥 6h 以获得缺陷 MoS₂。

1.2.3 缺陷 MoS₂材料的电导率

启动 DDS-308 型电导率仪后,需要等待 30 分钟进行预热。预热完成后,进行电极常数的设置调节和温度补偿的补充设定。同时,以温度调 288.15K 为基准调节超高精度恒温水浴槽的温。首先,在 100mL 特制玻璃循环烧杯中取 60mL 去离子水,将电导率仪的铂黑电极放入其中,接着,恒温水浴槽中将烧杯放入进行恒温。观察电导率仪跳动的数值,电导率数值在其稳定后方可记录,需要进行 6 次平行测量,计算数值期望。然后,在电子天平中准确称取 0.0200 克的缺陷纳米 MoS₂ 放入烧杯中。采用洁净玻璃搅拌棒对溶液进行搅拌,然后将电导率仪的铂黑电极再次放入烧杯中。将烧杯放入超高精度恒温水浴槽中进行恒温,观察电导率仪上的示数,待其示数稳定后记录电导率,取 6 个数据最后取平均值。再分别设置温度:298.15K、308.15K、318.15K、328.15K 重复上述操作,记录不同缺陷程度的缺陷纳米 MoS₂ 溶液的电导率数据。专注于电导率仪上数值的跳动,电导率的数值在其稳定后记录,每个时间点记录 6 个数据并算平均值。温度需再分别设置为:298.15K、308.15K、318.15K、328.15K 相同的操作复制在不同缺陷程度的缺陷纳米 MoS₂ 溶液组中,记录不同缺陷程度的缺陷纳米 MoS₂ 溶液的电导率数据。

2 结果与讨论

2.1 缺陷 MoS₂的 XRD

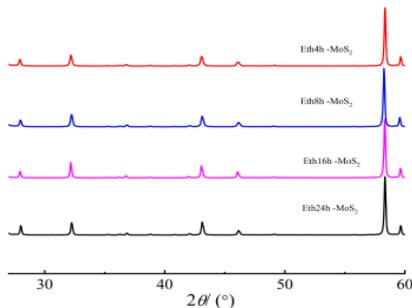


图1 缺陷纳米 MoS₂的 XRD 谱图

X 射线衍射仪对缺陷纳米 MoS₂进行表征的 XRD 谱图,通过对比 MoS₂标准 JCPDS 卡片后未发现明显杂峰,说明成功合成了纳米 MoS₂材料,由图中对比 Eth4.0 h-MoS₂、Eth8.0 h-MoS₂、Eth16.0 h-MoS₂、Eth24.0 h-MoS₂发现各个位置峰略有偏移,也侧面体现缺陷的产生。

2.2 缺陷程度及温度对缺陷标准摩尔溶解热力学函数的影响

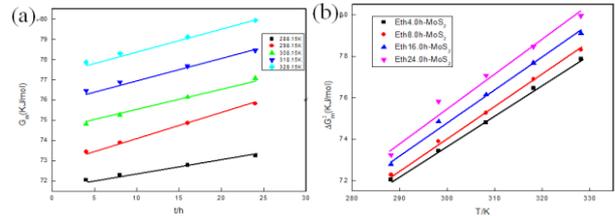


图2 (a)标准摩尔溶解熵与缺陷程度的关系;(b)标准摩尔溶解熵与温度的关系

依据纳米粒子化学反应理论推导的热力学公式,计算得到标准摩尔吉布斯自由能与缺陷程度与温度的关系,如图 1(a)与图 1(b)所示,缺陷纳米 MoS₂的标准摩尔溶解吉布斯自由能与其缺陷程度呈正相关。随着缺陷程度的增加,标准摩尔溶解吉布斯自由能也随之增大。这意味着,缺陷越多,材料在达到平衡时越难溶解。同时,当温度从 288.15K 逐渐升到 328.15K 的过程,其溶解难度也逐渐增加。

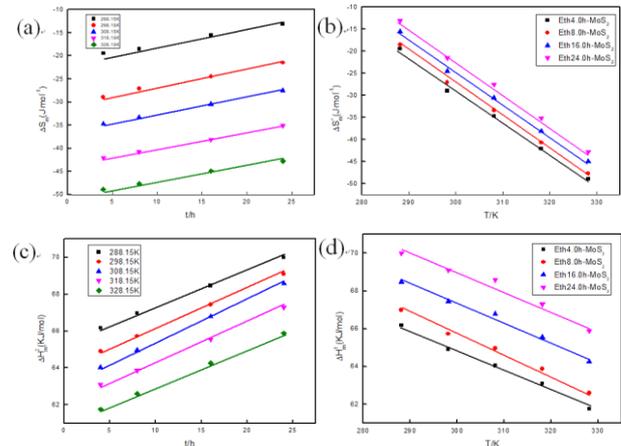


图3 (a)标准摩尔溶解焓与缺陷程度的关系;(b)标准摩尔溶解焓与温度的关系;(c)偏摩尔表面吉布斯自由能与缺陷程度的关系;(d)偏摩尔表面吉布斯自由能与温度的关系

依据热力学公式中标准摩尔溶解自由能与温度的关系推算出对应的标准摩尔溶解焓,如图 3(a)与图 3(b)显示,缺陷纳米 MoS₂的标准摩尔溶解焓与其缺陷程度呈正相关。随着缺陷程度增加,其达到平衡时的标准摩尔溶解焓逐渐增大。同时缺陷纳米 MoS₂的标准摩尔溶解焓与温度成负相关,当温度开始从 288.15K 到 328.15K 升高的过程中,标准摩尔溶解焓逐渐降低。

进一步通过自由能、焓、熵之间的线性关系计算得出相应的焓:根据热力学公式^[7]中标准摩尔吉布斯自由能、

标准摩尔溶解焓和温度的关系推算出对应的标准摩尔溶解焓,如图 3(c)与图 3(d)显示所示,缺陷纳米 MoS₂的缺陷程度和达到平衡时的标准摩尔溶解焓之间存在正相关。缺陷纳米 MoS₂的标准摩尔溶解焓随缺陷程度的增加而增大。同时,标准摩尔溶解焓对温度变化敏感,随着温度升高,该变化更加显著。当温度从 288.15K 上升到 328.15K 时,缺陷纳米 MoS₂及其缺陷的标准摩尔溶解焓开始出现下降趋势。

2.3 缺陷程度及温度对偏摩尔表面热力学函数的影响

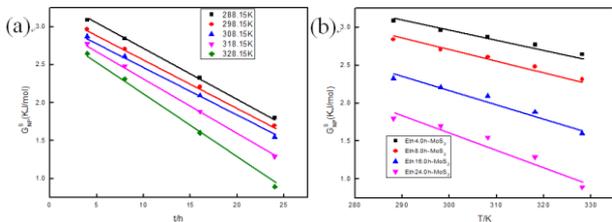


图 4 (a) 标准摩尔溶解焓与缺陷程度的关系; (b) 标准摩尔溶解焓与温度的关系

根据块体标准摩尔溶解热力学函数以及纳米标准摩尔溶解热力学函数之间的关系,推导得出偏摩尔表面热力学函数,利用块体材料的标准摩尔溶解吉布斯自由能减去纳米材料的标准摩尔溶解吉布斯自由能得出其偏摩尔表面吉布斯自由能数据,由此作图如上,看出缺陷 MoS₂的表面自由能与其缺陷程度之间存在着正比例关系。其偏摩尔表面吉布斯自由能在达到平衡时会随着其缺陷程度的增加而减少。另外,当温度从 288.15K 上升到 328.15K 的过程中,缺陷 MoS₂及其缺陷的表面自由能也呈现出下降的趋势。需要特别注意的是,这种趋势在温度从 288.15K 上升到 328.15K 的过程中变得更加显著,且缺陷 MoS₂缺陷程度越大,其偏摩尔表面吉布斯自由能变化越大。

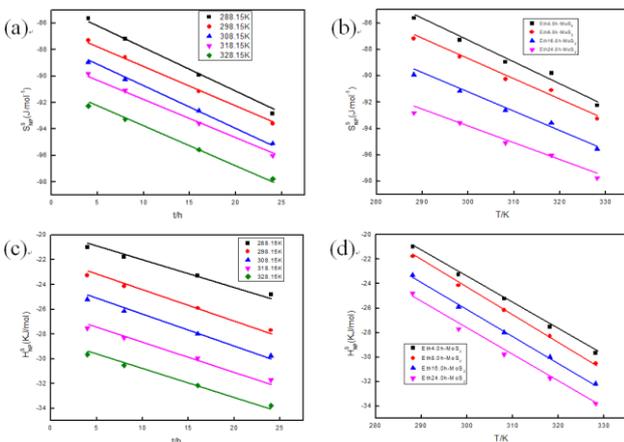


图 5 (a) 标准摩尔溶解焓与缺陷程度的关系; (b) 标准摩尔溶解焓与温度的关系; (c) 偏摩尔表面吉布斯自由能与缺陷程度的关系; (d) 偏摩尔表面吉布斯自由能与温度的关系

利用块体材料的标准摩尔溶解焓减去纳米材料的标准摩尔溶解焓可以得出其偏摩尔表面焓数据,如图 5(a)

与图 5(b),可以看出缺陷 MoS₂的缺陷程度与其达到平衡时的偏摩尔表面焓呈负相关的关系。随着缺陷程度的增大,达到平衡时的偏摩尔表面焓越小。此外,缺陷 MoS₂的偏摩尔表面焓呈下降趋势,并且随着温度的升高,这种趋势变得更为显著。与此同时我们注意到当温度从 288.15K 上升到 328.15K 的时候,缺陷 MoS₂的偏摩尔表面焓变化更加明显。

利用块体材料的标准摩尔溶解焓减去纳米材料的标准摩尔溶解焓可以得出其偏摩尔表面焓数据,由此作图 5(c)与图 5(d)。根据对缺陷 MoS₂的研究发现,其表面焓与缺陷程度呈现反比例关系。当缺陷 MoS₂的缺陷程度增加时,达到平衡状态时的表面热焓反而降低。与此同时缺陷二硫化钼的偏摩尔表面焓变化的趋势在温度的影响下格外显著。

根据图 5(a)与图 5(b)和图 5(c)与图 5(d)可知:偏摩尔表面焓和偏摩尔表面焓的值伴随着温度从 288.15 K 到 328.15 K 升高的同时而减小。结合热力学理论部分公式以及图 3(a)、图 3(b)、图 3(c)与图 3(d)可知,当温度开始从 288.15 K 到 328.15 K 逐渐上升时,溶解过程中的标准摩尔溶解焓和标准摩尔溶解焓逐渐减少,进而影响到缺陷 MoS₂的偏摩尔表面焓和偏摩尔表面焓,使它们的数值也随之减小。

3 结论

结合溶解法,研究了缺陷纳米 MoS₂热力学函数是否被缺陷程度和温度影响,实验结果表明:

(1) 实验表明通过超声及煅烧时间的控制可以精确合成所需的缺陷纳米 MoS₂。

(2) 结合热力学、动力学和热化学循环理论推导出缺陷 MoS₂的溶解热力学函数,得知当温度恒定的时候,标准摩尔溶解吉布斯自由能与标准摩尔溶解焓和标准摩尔溶解焓都与随着缺陷 MoS₂的缺陷程度呈正比例关系,表现为随着缺陷 MoS₂的缺陷程度增大而增大;偏摩尔表面吉布斯自由能、偏摩尔表面焓、偏摩尔表面焓与缺陷 MoS₂的缺陷程度成反比例关系,具体表现为与缺陷 MoS₂的缺陷程度增大而减小。

(3) 通过本次研究不仅可以为二维纳米缺陷热力学提供了参考价值,同时还丰富和发展了二维缺陷材料的科学内涵及其在制备、溶解和催化的应用。

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 22263001,

2187030521); 国家大学生创新创业训练计划项目

(202410608006X, S202310608149X, S202310608101X,

S202410608362X)。[参考文献]

[1] 王颖,杨传玺,王小宁,等. 二维光催化材料研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(2): 30-42.

[2] 骆秋蓉,王诗琦,王路军. 二维材料及其量子点在分离科学领域的研究进展[J]. 分析测试学

报, 2023, 40(8): 1246-1256.

[3] 孙尚聪, 张旭雅, 刘显龙, 等. 光催化全解水助催化剂的设计与构建 [J]. 物理化学学报, 2020, 36(3): 1905007-1905008.

[4] Chen, P., Zhou, Y., Dong, F. Advances in regulation strategies for electronic structure and performance of two-dimensional photocatalytic materials [J]. Acta Phys.-Chim. Sin, 2021, 37(8): 2010010.

[5] 阙海峰, 江华宁, 王兴国, 等. 二维材料范德华间隙的利用 [J]. 物理化学学报, 2020, 37(11): 2010051.

[6] Saba N, Paridah M T, Abdan K, et al. Effect of oil palm nano filler on mechanical and morphological properties of kenaf reinforced epoxy composites [J]. Construction & Building Materials, 2016, 123(10): 15-26.

[7] 颜芷玉, 施晴晴, 孙浩, 等. 基于尺寸效应及温度效应的纳米 ZnS 热力学性质研究 [J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2023, 57(2): 242-249.

作者简介: 黄艳妮 (2003—), 女, 壮族, 广西百色人, 本科在读, 广西民族大学化学化工学院, 研究方向: 纳米材料的制备及其应用。