

电导率法结合热力学理论研究纳米硫化钴的温度效应

黄旭东 冉云飞 罗秋妍 蒙若莹 黄鑫 黄在银*
广西民族大学 化学化工学院, 广西 南宁 530006

[摘要]采用溶剂热法制备了三种不同尺寸的纳米硫化钴, 并利用 X 射线粉末衍射仪对其进行结构表征。借助电导率法测定和深入热力学理论分析, 研究了硫化钴材料的温度效应。结果表明, 在三种粒径的纳米硫化钴中, 温度从 288.15 K 升高至 328.15 K 时, $\Delta G\theta m$ 增大, $\Delta H\theta m$ 、 $\Delta S\theta m$ 、GS NP、HS NP、SS NP、GS m、HS m 和 SS m 减小的规律。这些发现不仅丰富了溶解热力学理论, 也为相关纳米材料的热力学性质研究提供了实验数据支撑。

[关键词]纳米 CoS; 热力学函数; 温度效应

DOI: 10.33142/nsr.v1i3.14930

中图分类号: S633.4

文献标识码: A

Study on the Temperature Effect of Nano Cobalt Sulfide Using Conductivity Method Combined with Thermodynamic Theory

HUANG Xudong, RAN Yunfei, LUO Qiuyan, MENG Ruoying, HUANG Xin, HUANG Zaiyin*

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

Abstract: Three different sizes of Nano cobalt sulfide were prepared by solvothermal method, and their structures were characterized by X-ray powder diffraction. The temperature effect of cobalt sulfide material was studied using conductivity measurement and in-depth thermodynamic theory analysis. The results showed that when the temperature increased from 288.15 K to 328.15 K, the $\Delta G\theta m$ increased and the $\Delta H\theta m$, $\Delta S\theta m$, GS NP, HS NP, SS NP, GS m, HS m, and SS m decreased in the three particle sizes of nano cobalt sulfide. These findings not only enrich the theory of dissolution thermodynamics, but also provide experimental data support for the study of thermodynamic properties of related nanomaterials.

Keywords: Nano CoS; thermodynamic function; temperature effect

纳米材料是具有多种结构的材料, 由于其尺寸的微小化, 表面积大大增加, 从而导致其物理、化学和生物学性质与传统块体材料存在显著差异, 物理和化学性能优越, 多应用于催化剂^[1-3]、传感器^[4]、土木工程^[5]和生物医学^[6-7]等领域, 已经成为材料领域及其相关技术领域中重要的研究热点。在许多情况下, 纳米材料的相关性质与有效的催化应用有关, 作为纯催化剂或者作为催化活性材料的载体, 在绿色环保、医学领域备受关注。此外, 纳米技术还在抗菌研究中的整合和进步为对抗细菌耐药性提供了有用的思路^[8]。

纳米硫化钴是一种由硫元素和钴元素组成的具有纳米尺寸的化合物, 化学式为 CoS, 是一种重要的硫化物材料。与传统的硫化钴材料相比, 纳米硫化钴具有更小的尺度和更大的比表面积, 具有光电学性能优良、稳定性好和环境友好等特点, 因此在催化、能源存储转换、生物医学和光电子学等领域的应用具有重要地位^[9]。纳米硫化钴应用前景广泛, 与块体硫化钴相比, 纳米硫化钴的优势在于具有更大的比表面积、更高的活性和优异的电学、磁学和催化性能等^[10]。通过对纳米硫化钴尺寸效应和温度效应的探究, 可以揭示材料的结构变化、相变行为以及各种物理化学性质之间的关系, 为其性能的调控和优化提供理论指导和技术支持, 为解决实际问题提供新思路。

在此背景下, 本文旨在基于温度探究纳米硫化钴的热力学性质, 合成了不同粒径的纳米硫化钴材料, 并利用 X 射线衍射仪对所制备的纳米硫化钴的晶体结构进行表征, 使用溶解度法获取了不同粒径的纳米硫化钴和块体硫化钴在五个温度下的电导率数据, 由热力学理论算得三种粒径的纳米硫化钴在不同温度下的 $\Delta G\theta m$ 、 $\Delta H\theta m$ 、 $\Delta S\theta m$ 、GS NP、HS NP、SS NP、GS m、HS m 和 SS m, 进而探索纳米硫化钴的热力学特性及其与温度之间的关系。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

试剂: 六水合硝酸钴、四水合乙酸钴、无水乙醇、乙二醇、硫脲、油酸、聚乙烯吡咯烷酮、硫代乙酰胺均为分析纯。

仪器: 电子分析天平 (BS110S)、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)、反应釜真空干燥箱 (DZF-6050)、超高精度恒温水浴槽 (XOGDH-0506)、电导率仪 (DDS-308)、紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, Cary 60)、X 射线衍射仪 (Ultima IV 型)

1.2 实验部分

纳米硫化钴的制备: 将乙酸钴称取至烧杯中, 并加入油酸, 以进行硝酸钴的超声溶解。接着取硫代乙酰胺置于

硝酸钴溶液中并进行搅拌，经超声溶解，置于磁力搅拌器，室温搅拌 1h。将溶液转移，到聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，密封。将反应釜置于电热恒温鼓风干燥箱中，在 180℃ 下进行 12h 的反应。反应结束。取出冷却。对产生的沉淀进行离心洗涤处理，前后分别采用蒸馏水和无水乙醇，进行 8 次清洗，每次都要离心；离心结束后，将产物置于表面皿。使用无水乙醇分散。放进设定温度为 60℃ 的真空干燥箱中干燥 8h，收集干燥所得的黑色固体，即纳米硫化钴。

纳米硫化钴电导率的测定：启动 DDS-308 型电导率仪进行 30min 预热，待预热完成后进行电极常数和温度补偿设置。分别设置恒温水浴槽温度为 288.15K、298.15K、308.15K、318.15K、328.15K。稳定后将二次蒸馏水放入特制的玻璃循环烧杯中，杯中放入铂黑电极，玻璃杯放入恒温水浴槽中恒温，待电导率仪示数平稳后记录电导率，重复操作取其平均值。电子天平称取 40mg 上述制备硫化钴放入 100mL 烧杯中，加入一定体积的二次提纯后的去离子水，用洗净的玻璃棒搅拌，然后放置黑暗处沉淀 45min，用漏斗过滤后得到的滤液倒入循环烧杯中，杯中放入铂黑电极，玻璃杯放入恒温水浴槽中恒温，待电导率仪示数稳定后，记录电导率，重复操作 6 次取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 纳米硫化钴的 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 表征

3 个产物的 XRD 图谱如 1 所示。从图中可以看出出现衍射峰的位置与标准卡片 (JCPDS 65-8977) 相对应，实验结果显示，所制备的产物为硫化钴。衍射峰展现出较宽的特征，表明晶体粒径较小。

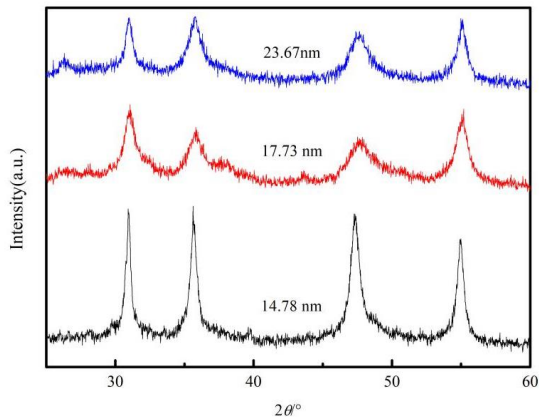
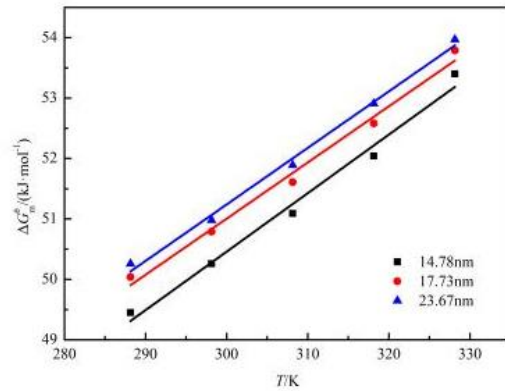


图 1 纳米硫化钴的 XRD 图

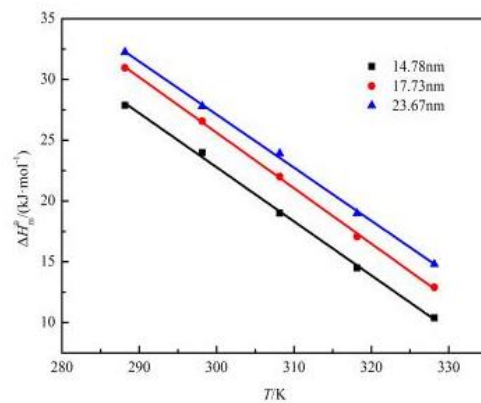
2.2 纳米硫化钴热力学函数的温度效应

2.2.1 标准摩尔溶解热力学函数的温度效应

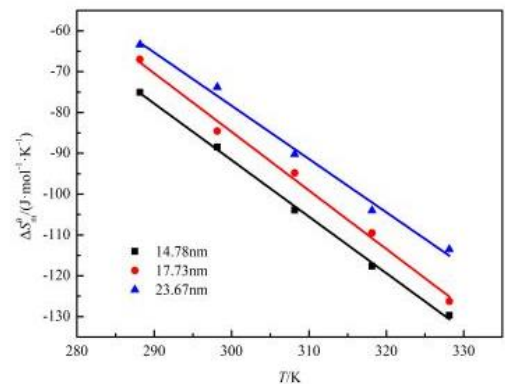
本文所有的数据处理过程均基于溶解热力学理论进行分析^[11]。根据标准溶解 Gibbs 能、标准溶解焓和标准溶解熵计算公式，可以得出硫化钴纳米粒子在不同温度下的 ΔG_m^\ominus 、 ΔH_m^\ominus 和 ΔS_m^\ominus ，可得溶解平衡时三种粒径的纳米硫化钴粒子在五个温度下的标准摩尔溶解热力学函数，将其与温度进行拟合，如下图所示：



(a)



(b)



(c)

图 2 (a) 标准摩尔溶解吉布斯能与温度的关系；(b) 标准摩尔溶解焓与温度的关系；(c) 标准摩尔溶解熵与温度的关系

通过分析上图数据，可以观察到纳米硫化钴的 ΔG_m^\ominus 与温度呈现线性关系。随着温度升高， ΔG_m^\ominus 也随之增加，说明提高温度可能会导致纳米颗粒获得更多能量，从而推动溶解过程的进行。同时，纳米硫化钴的 ΔH_m^\ominus 和 ΔS_m^\ominus 也呈现出与温度相关的线性关系。 ΔH_m^\ominus 和 ΔS_m^\ominus 随温度上升呈下降趋势。

2.2.2 偏摩尔表面热力学函数的温度效应

通过偏摩尔表面吉布斯能、偏摩尔表面焓以及偏摩尔表

面熵计算公式计算得出的硫化钴纳米粒子在不同温度下的 GS NP、HS NP 和 SS NP，利用拟合方法将纳米硫化钴的 GS NP、HS NP 和 SS NP 与温度进行图像绘制，如下图所示：

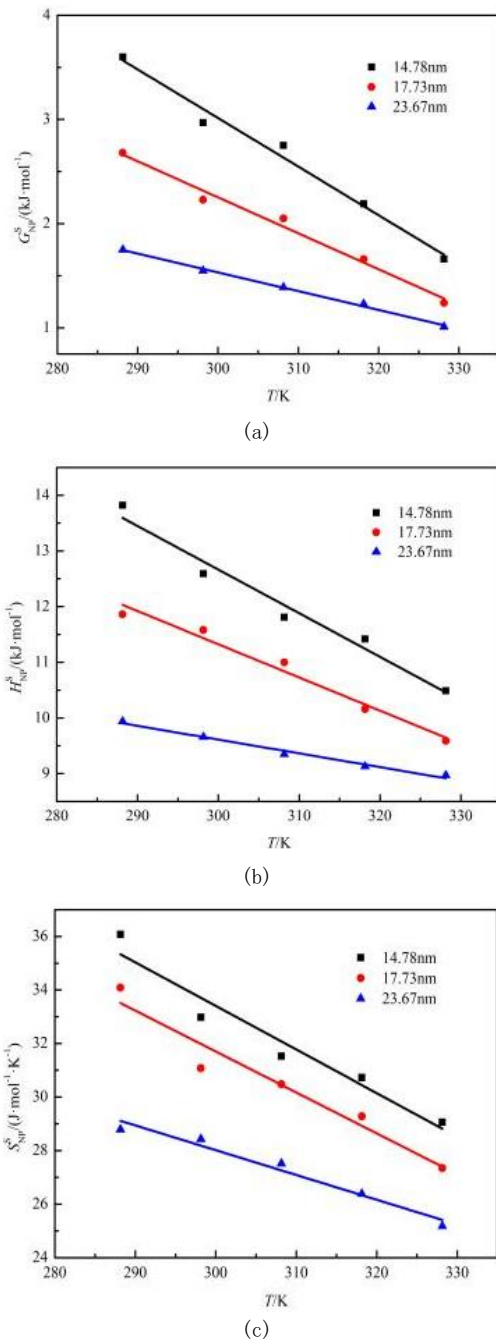


图 3 (a) 偏摩尔表面吉布斯能与温度的关系；(b) 偏摩尔表面焓与温度的关系；(c) 偏摩尔表面熵与温度的关系

根据上方图示，可以得知，纳米硫化钴的表面热力学函数与温度呈现明显的线性相关性。纳米硫化钴的 GS NP、HS NP 和 SS NP 随温度的升高减少。这说明在高温条件下，纳米硫化钴的化学势也会减小，这一结论与前文推导的理论观点一脉相承。

2.2.3 摩尔表面热力学函数的温度效应

根据溶解过程中 GS NP、HS NP、SS NP 与 GS m、HS m、SS m 之比为 2 : 3，结合相应理论计算，推导得到了纳米硫化钴的摩尔表面热力学函数，并将纳米硫化钴的 GS m、HS m 和 SS m 与温度进行拟合，如下图所示：

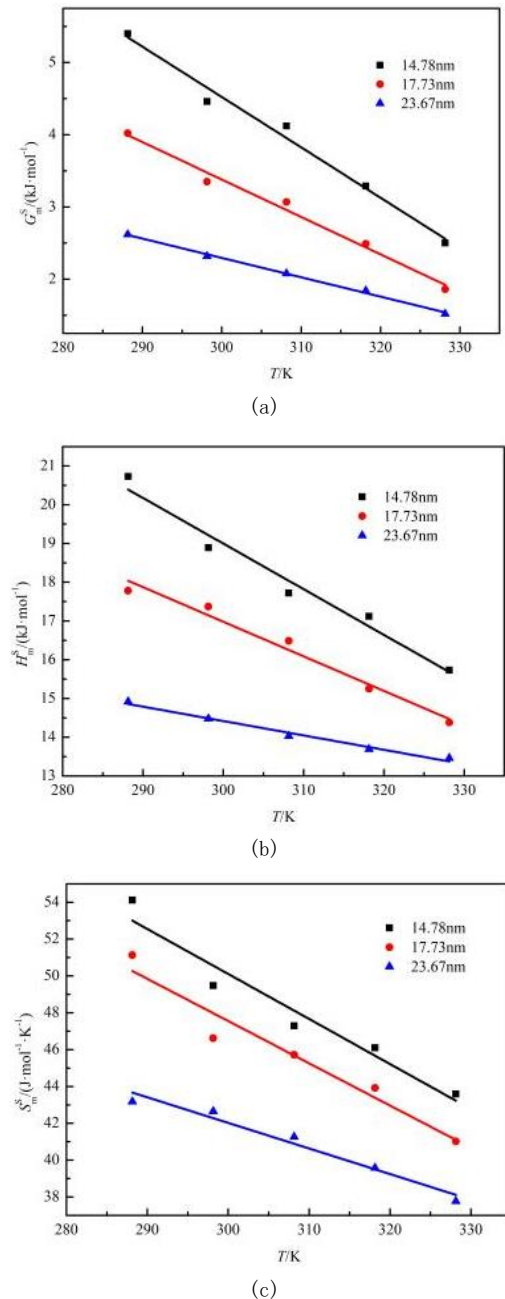


图 4 (a) 摩尔表面吉布斯能与温度的关系；(b) 摩尔表面焓与温度的关系；(c) 摩尔表面熵与温度的关系

通过对上图数据的综合分析发现，纳米硫化钴的摩尔表面热力学函数与温度之间呈现出良好的线性关系。此外，纳米硫化钴的 GS m、HS m 和 SS m 都呈现随着温度上升而减小的趋势。纳米硫化钴的摩尔表面积随着温度的升高而

增大，同时纳米硫化钴的表面张力随温度的升高而减小。

3 结论

本文采用溶剂热法，通过调控试剂用量比例制取了 14.78nm、17.73nm 和 23.67nm 的纳米硫化钴，并通过 X 射线粉末衍射仪对所合成的纳米粒子进行表征，并通过谢乐公式计算了纳米硫化钴的平均粒径。根据运用溶解度法在不同温度条件下精确测量的纳米硫化钴的电导率数据，利用溶解热力学理论计算纳米硫化钴的 $\Delta G_{\Theta m}$ 、 $\Delta H_{\Theta m}$ 和 $\Delta S_{\Theta m}$ 等物理化学性质，对纳米硫化钴的热力学性质与温度之间的关系进行了探究。研究结果显示：

(1) 纳米硫化钴的热力学函数与温度均存线性关系，符合热力学相关理论。

(2) 温度上升，纳米硫化钴的 $\Delta G_{\Theta m}$ 增加；其 $\Delta H_{\Theta m}$ 和 $\Delta S_{\Theta m}$ 将减少

(3) 在相同粒径条件下，随着温度升高，纳米硫化钴的 GS NP、HS NP 和 SS NP 均呈现降低的趋势。

(4) 在相同粒径条件下，随着温度升高，纳米硫化钴的、GS_m、HS_m 和 SS_m 均呈现降低的趋势。

该研究通过电导率的测定纳米 CoS 的热力学性质。针对温度这个影响因素，进行了热力学性质的深入探讨，为探求硫化钴纳米材料的性能提供了至关重要的参照依据。

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 (202410608012X, S202310608169X)。

[参考文献]

- [1] 赵仰成. 溶剂热法合成 NiFe₂O₄ 纳米颗粒及其光催化降解亚甲基蓝实验[J]. 化学工程师, 2024, 38(1): 4-10.
- [2] 李冬. 高效电解水纳米复合催化材料的制备与性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2019.
- [3] Liu, P., M. Huo and J. Shi, Nanocatalytic Medicine of Iron-Based Nanocatalysts[J]. CCS

Chemistry, 2021, 3(2): 2445-2463.

[4] 张卫军, 卢丽敏, 万其中. 基于纳米氧化铝/壳聚糖无机-有机复合纳米材料的辣根过氧化酶生物传感器[J]. 分析测试学报, 2010, 29(4): 353-358.

[5] 王立峰, 翟惠云. 纳米硅水泥土抗压强度的正交试验和多元线性回归分析[J]. 岩土工程学报, 2010, 32(1): 452-457.

[6] 马长松. 一种生物矿化的硫化钴纳米探针用于肿瘤的光声成像与光热治疗研究[D]. 江苏: 苏州大学, 2016.

[7] Lan Y. Chitosan-starch modified Kaolin for immobilizing Au NPs: Investigation of its catalytic performance, antioxidant potential and study against gastrointestinal cancers[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023(156): 111136-111137.

[8] 王艳雯. 纳米材料与抗生素联合作用的抗菌性能及机制研究[D]. 上海: 上海大学, 2015.

[9] Krishnamoorthy, K., G. K. Veerasubramani and S. J. Kim, Hydrothermal synthesis, characterization and electrochemical properties of cobalt sulfide nanoparticles[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015(40): 781-786.

[10] Huang K J, Zhang J Z, Shi G W, et al. One-step hydrothermal synthesis of two-dimensional cobalt sulfide for high-performance supercapacitors[J]. Materials Letters, 2014(131): 45-48.

[11] 颜芷玉, 施晴晴, 孙浩. 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：黄旭东 (2005—)，男，汉族，广西北海人，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