



## CoOOH 的热力学性质

田庆华, 辛云涛, 毛芳芳, 王恒利, 郭学益

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

**摘要:** 利用渐近法计算并得到在臭氧氧化体系下 CoOOH 在水溶液中的准溶解平衡常数, 并通过换算得到在臭氧氧化体系下溶液中钴离子浓度溶解平衡与 pH 值的关系。采用同步热分析仪(DSC-TGA)测定 CoOOH 粉末加热并分解得到 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>时在常温到 516 K 温度范围内的恒压热流, 并得到在恒压条件下加热过程的 DSC 曲线。利用三线法得到 CoOOH 的摩尔定压热容, 并且拟合 CoOOH 粉末的摩尔定压热容与温度的函数关系式; 利用相关物质的已知热力学参数, 设计热力学循环, 计算在标准压强和 298.15 K 时 CoOOH 粉末的标准生成热力学函数。

**关键词:** CoOOH; 臭氧; 溶解平衡; 热容; 标准热力学函数

**中图分类号:** O642

**文献标志码:** A

## Thermodynamic properties of CoOOH

TIAN Qing-hua, XIN Yun-tao, MAO Fang-fang, WANG Heng-li, GUO Xue-yi

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The pseudo solubility-product constant of CoOOH was detected by the asymptotic method, and then the relationship between precipitation-dissolution equilibrium of cobalt and pH value was calculated in the acid-oxidation system of ozone. The DSC curve and heat flow of CoOOH powders were detected by DSC-TGA in the range of room temperature to 516 K, where the CoOOH decomposed. The molar heat capacity of CoOOH powders was calculated by three-line method and the fitting function of molar heat capacity at constant pressure and temperature was obtained. The thermodynamic cycle was designed based on the known thermodynamic data, the standard thermodynamic functions of CoOOH under standard pressure at temperature of 298.15 K were calculated.

**Key words:** CoOOH; ozone; precipitation-dissolution equilibrium; heat capacity; standard thermodynamic function

钴是一种重要的战略金属元素, 它具有熔点高、强度高和耐磨性好等优点, 是制造各种合金、磁性材料的重要原料, 广泛应用于航天、航空、电器、机械制造、陶瓷等领域<sup>[1]</sup>。羟基氧化钴(CoOOH)是一种重要的钴化合物, 由于其优越的电化学性能, 作为电极材料的活性添加剂包覆在电极表面, 使电池具有较高的充电效率、可逆性和循环性能等优点<sup>[2]</sup>, 因而被广泛应用电池材料制备领域。在材料制备领域中

CoOOH 通常采用化学沉淀法制备, 包括在碱性条件下利用二价钴盐氧化制备和采用电化学氧化沉积法制备<sup>[3-4]</sup>。

相比电池材料领域, CoOOH 在冶金领域酸性体系中的相关研究较少, 通常溶液中的二价钴离子被强氧化剂氧化, 如黑镍(NiOOH)和臭氧<sup>[5]</sup>, 可以将钴离子氧化并水解沉淀得到 CoOOH, CoOOH 可以直接用来制备钴氧化物以及相应钴酸盐。作为氧化沉淀分离

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51104181)

**收稿日期:** 2014-04-19; **修订日期:** 2014-11-25

**通信作者:** 郭学益, 教授, 博士; 电话/传真: 0731-88877863; E-mail: xyguo@csu.edu.cn

溶液中钴的新方法,臭氧氧化清洁无污染,不会向体系引入杂质,且效率高、操作简单,采用臭氧氧化沉钴制备羟基氧化钴的方法具有较好的发展前景<sup>[6-7]</sup>。然而,关于羟基氧化钴的相关热力学数据的研究极少,只有其煅烧的分解温度<sup>[8]</sup>以及通过溶液体系研究得到 CoOOH 标准生成吉布斯自由能<sup>[9]</sup>,但是并没有其固相时的摩尔定压热容等更加关键的数据,为了更深入地了解羟基氧化钴的性质及其生成反应的本质,有必要对其相关热力学数据进行探索。本文作者将对羟基氧化钴的臭氧氧化体系溶解度平衡、摩尔定压热容  $C_{p,m}$ , 标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$ , 标准摩尔生成熵  $\Delta_f S_m^\ominus$  和标准摩尔生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  等热力学参数进行测定和研究。

## 1 实验

### 1.1 实验原料与仪器

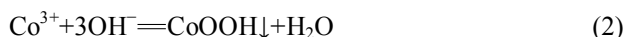
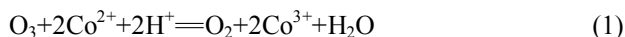
本实验中所使用的原料有七水合硫酸钴、硫酸、氧气,其中除了氧气是工业级,其余原料为分析纯级。将溶解平衡实验得到的产物进行烘干-磨细处理后得到 CoOOH 粉末物料,对其进行 DSC 检测。本实验中所使用的仪器有:臭氧发生器、恒温磁力搅拌器、电位 pH 计、离心机、SDTQ600 同步热分析仪。

溶解平衡实验条件如下:温度为 10、30、50 °C,钴离子初始浓度分别为 0.2、1、10 g/L,初始 pH 值为 3,搅拌速度为 300 r/min,气体流速为 2 L/min,臭氧浓度为 10 g/H。DSC 检测条件如下:升温速度为 5 K/min,常压,空气气氛,升温范围为常温到 600 K。

### 1.2 研究内容与方法

#### 1.2.1 臭氧氧化体系酸性条件下钴离子溶解平衡

溶液中的  $\text{Co}^{2+}$  被强氧化剂  $\text{O}_3$  氧化,并水解生成 CoOOH,由于其溶解平衡常数较小,因而从溶液中分离出来,臭氧氧化沉淀反应式如下所示:



由于 CoOOH 存在溶解平衡,所以式(2)为可逆反应,即当溶液中沉淀较多而酸度较低的时候,会发生 CoOOH 的反溶。根据式(2)的逆反应以及组成,CoOOH 的溶解平衡常数为  $K = c[\text{Co}^{3+}] \cdot c[\text{OH}^-]^3$ 。

检测强氧化体系下钴浓度与 pH 值之间的关系对反应过程的判断具有重大的意义,具体方法如下:溶液中的  $\text{OH}^-$  离子浓度可以通过溶液 pH 值的换算得到,

因为  $K_w = c[\text{OH}^-] \cdot c[\text{H}^+]$ ,不同温度下的  $K_w$  为常数<sup>[10]</sup>,而  $\text{pH} = -\lg c[\text{H}^+]$ ,溶液 pH 值通过电位 pH 计检测得到,通过反向推倒可得  $c[\text{OH}^-] = 10^{(\text{pH} - \lg K_w)}$ 。受于实验条件限制,溶液中的  $\text{Co}^{3+}$  浓度很难被检测到,同时该氧化体系的氧化还原电位较高,在此条件下  $\text{Co}^{2+}$  离子很容易被氧化为  $\text{Co}^{3+}$  离子,因此假设溶液中的钴离子都为  $\text{Co}^{3+}$  离子。而整个 CoOOH 溶解平衡常数的研究采用渐近法进行,即向水溶液中添加一定量的七水合硫酸钴( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),然后向含钴溶液中通入臭氧,发生氧化-水解-沉淀反应过程;随着反应过程的进行,溶液中  $\text{Co}^{3+}$  浓度不断降低, pH 值( $c[\text{OH}^-]$ )不断下降,当溶液中钴离子浓度与氢氧根离子浓度低于一定程度时,不再发生水解沉淀反应,即当  $c[\text{Co}^{3+}] \cdot c[\text{OH}^-]^3 \approx K_{[\text{CoOOH}]}$  时,溶液中 pH 值不再发生变化,同时检测溶液中钴离子浓度,即可得到 CoOOH 的近似溶解平衡常数-准溶解平衡常数,设  $c[\text{Co}^{3+}] \cdot c[\text{OH}^-]^3 = K'$ 。最后利用准溶解平衡常数( $K'$ )和水的离子积常数的相关换算,可以得到臭氧氧化体系酸性条件下钴的平衡浓度与 pH 之间的关系。

#### 1.2.2 CoOOH 热力学数据的测定

##### 1) 摩尔定压热容

要得到 CoOOH 的相关热力学数据,最重要的步骤是测定其在一定温度范围内的热容。定压热容是物质的一个重要物理参数,经常在热力学计算中使用。采用 DSC 测定摩尔定压热容的方法具有灵敏度高、操作简便的特点。在 DSC 中试样在线性升温下,任意瞬间进入试样的热量与试样在该时刻的摩尔定压热容成正比,即

$$dH/dt = n \cdot C_{p,m} \cdot dT/dt \quad (3)$$

式中:  $dH/dt$  为热流率;  $n$  为试样摩尔量;  $C_{p,m}$  为试样摩尔定压热容;  $dT/dt$  为升温速率。

测定试样摩尔定压热容的具体方法分为单线法和多线法<sup>[11]</sup>。单线法只要有 DSC 曲线就可以导出比热容曲线,具体计算公式如下所示:

$$q = nC_{p,m}\beta \quad (4)$$

式(4)中:  $q$  为被测样未扣除基线时的功率, J/s;  $\beta$  为升温速率, K/s;  $C_{p,m}$  为被测样摩尔定压热容, J/(mol·K)。

由式(4)可以导出公式如下所示:

$$C_{p,m} = q/(n \cdot \beta) \quad (5)$$

然而,这种方法并没有指明反应的基线,仪器检测过程中两个坩埚之间的功率差异都被算进入样品的差热之中,使得计算出的摩尔热容存在误差。

多线法主要为双线法和三线法。双线法相比单线

法多了一条基线,是单线法扣除空白基线后进行换算得到的摩尔热容数据。相比单线法得到的数据,双线法得到的数据更加准确可靠,适用于大多数场合。三线法得到的摩尔热容数据比较精确,误差较小,通常用于摩尔热容数据的精确测定和理论分析。采用三线法计算摩尔热容时,需要 3 条数据曲线—样品 DSC 曲线、空白基线和标样(一般选  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),如图 1 所示,从图 1 中可以求得在一定温度范围内的 DSC 曲线对空白基线的偏移量,即矫正后热流率。将这 3 条曲线数据进行一系列的計算和代換,可以得到待測物質相關熱力學數據<sup>[12]</sup>。

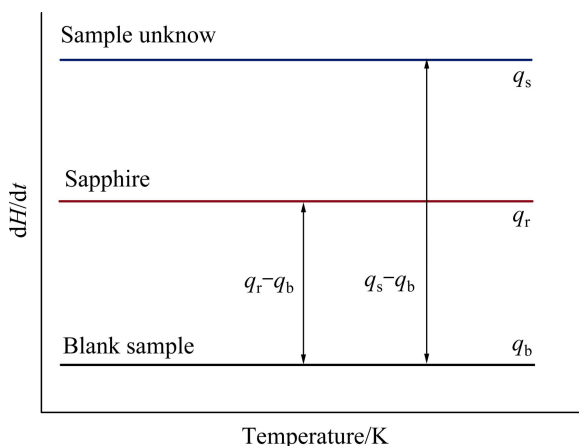


图 1 三线法 DSC 曲线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of DSC curve of three-line method

其計算公式如下所示:

$$q_r - q_b = n_r C_{p,r,m} \beta \quad (6)$$

$$q_s - q_b = n_s C_{p,s,m} \beta \quad (7)$$

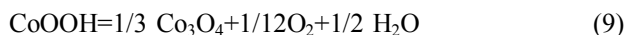
式中:  $q_r$ 、 $q_s$ 、 $q_b$  分别为标准物质(蓝宝石片)、待测物质、空白基线的热流率;  $n_r$ 、 $n_s$  分别为标准物质、待测物质的量;  $C_{p,r,m}$ 、 $C_{p,s,m}$  分别为标准物质、待测物质的摩尔定压热容。

进而通过换算可得

$$C_{p,s,m} = C_{p,r,m} \cdot (q_s - q_b) \cdot n_r / [(q_r - q_b) \cdot n_s] \quad (8)$$

## 2) 标准生成焓、熵和吉布斯自由能

首先采用 DSC 方法检测 CoOOH 从室温升温到 516 K 时的吸附水和结合水的脱除以及转化为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的过程,反应式如下:



$\text{Co}_3\text{O}_4$  的生成反应是在 516 K 左右时发生,根据 Hess 定律<sup>[13]</sup>,设计如图 2 所示的热力学循环。

在图 2 中,不同温度下的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等物

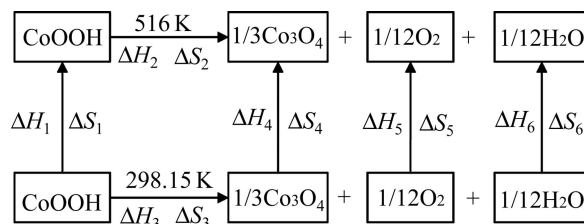


图 2 在不同温度下反应式(9)的反应过程热力学循环图

Fig. 2 Thermodynamic diagram of Reaction(9) at different temperatures

质的相关热力学数据(摩尔热容、热焓、熵)都可以在相应热力学手册上查到,其中 516 K 时的反应热焓  $\Delta H_2$  可以通过 DSC 实验直接测量得出,而升温过程中 CoOOH 的摩尔热容可以通过检测和计算得出<sup>[14]</sup>,进而得出该升温过程吸热焓  $\Delta H_1$ ,再通过能量守恒(即  $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$  和  $\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6$ ),计算可得出在一定温度下(298.15 K)的反应焓  $\Delta H_3$  和反应熵  $\Delta S_3$ ,然后通过计算反应式的过程热力学数据,得到标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  和生成熵  $\Delta_f S_m^\ominus$ ,再根据关系式

$$\Delta G_{f,m}^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus - T \Delta_f S_m^\ominus \quad (10)$$

可以得到在一定温度下 CoOOH 的标准生成吉布斯自由能。

## 2 结果与分析

### 2.1 CoOOH 的溶解平衡与溶液 pH 值之间的关系

在溶解平衡实验中,采用原子吸收光谱法(AAS)检测溶液中剩余钴离子浓度  $c[\text{Co}]$ ,而此时溶液的氢氧根离子浓度  $c[\text{OH}^-] = 10^{(\text{pH} + \lg K')}$ ,其准溶解平衡常数为  $K' = c[\text{Co}] \cdot c[\text{OH}^-]^3$ 。实验结果如表 1 所列。

从表 1 可以看出,随着温度的增加,CoOOH 的伪溶解平衡常数逐步增加。虽然结果略有差异,但是数量级比较稳定,所以相对可靠的数据认为在实验结果中 CoOOH 伪溶解平衡常数的数量级分别为  $10^{-39}$ 、 $10^{-38}$  和  $10^{-37}$ ,选择其作为 CoOOH 的伪溶解平衡常数。在高温时 CoOOH 的伪溶解平衡常数较大,这是由于 CoOOH 的溶解反应为吸热反应(即式(2)的逆反应),而当体系温度较高时,CoOOH 的水解沉淀-溶解平衡反应的逆反应趋势增加,相应的溶液中钴离子平衡浓度较大。

由结果看出 CoOOH 的伪溶解平衡常数远大于

表 1 在不同温度时 CoOOH 的伪溶解平衡常数

Table 1 Per-precipitation-dissolution equilibrium constant of CoOOH at different temperatures

Temperature/ ℃	$K_w$	Initial concentration/ (g·L <sup>-1</sup> )	Final pH value	Final concentration/ (mol·L <sup>-1</sup> )	$K'$
10	$2.96 \times 10^{-15}$	0.2	2.51	0.003050	$2.68 \times 10^{-39}$
10	$2.96 \times 10^{-15}$	1	2.23	0.016189	$2.06 \times 10^{-39}$
10	$2.96 \times 10^{-15}$	10	2.02	0.159148	$4.74 \times 10^{-39}$
30	$1.01 \times 10^{-14}$	0.2	2.49	0.002853	$8.67 \times 10^{-38}$
30	$1.01 \times 10^{-14}$	1	1.91	0.014098	$0.78 \times 10^{-38}$
30	$1.01 \times 10^{-14}$	10	1.69	0.132588	$1.60 \times 10^{-38}$
50	$5.31 \times 10^{-14}$	0.2	1.95	0.002692	$2.85 \times 10^{-37}$
50	$5.31 \times 10^{-14}$	1	1.85	0.011671	$6.2 \times 10^{-37}$
50	$5.31 \times 10^{-14}$	10	1.27	0.153722	$1.47 \times 10^{-37}$

Co(OH)<sub>3</sub> 的溶解平衡常数( $1 \times 10^{-44}$ ), 这表明同样  $\text{Co}^{3+}$  的水解程度较小。这是因为在臭氧氧化体系中  $\text{Co}^{3+}$  会水解生成 CoOOH 沉淀而不是  $\text{Co(OH)}_3$ 。图 3 所示为 CoOOH 粉末的 XRD 谱和 SEM 像, 从产物的物相分析 XRD 谱看出, 衍射线较宽, 且强度较低, 表明其结晶不完整, 得到的沉淀为无定型态, 该产物相对晶型完整的  $\text{Co(OH)}_3$  稳定性较差, 处于能位较高的介稳状态<sup>[15]</sup>; 同时, 结合 SEM 像可以看出沉淀产物为不

规则极小的微粒聚集而成的无规则蓬松物质, 比表面积很大, 表面能比较高, 稳定性较差而易于溶解。

利用实验伪溶解平衡常数和不同温度下水的离子积常数并结合相关公式换算, 做出溶液中钴离子浓度与溶液体系 pH 值平衡曲线, 得到强氧化体系下溶液中钴离子浓度与 pH 值平衡关系图(即  $\lg c[\text{Co}]_{\text{T}}-\text{pH}$  图), 如图 4 所示, 该结果可以为臭氧氧化除钴时提供参考控制条件。

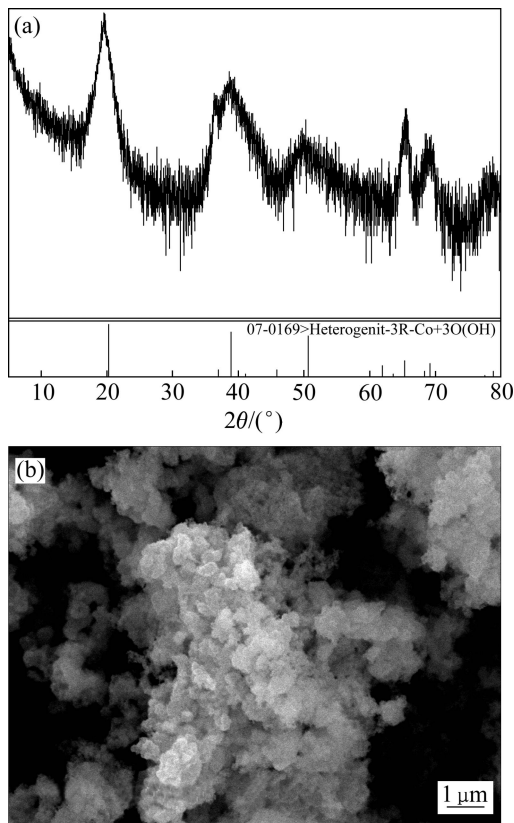


图 3 CoOOH 粉末的 XRD 谱和 SEM 像

Fig. 3 XRD pattern(a) and SEM image(b) of CoOOH powder

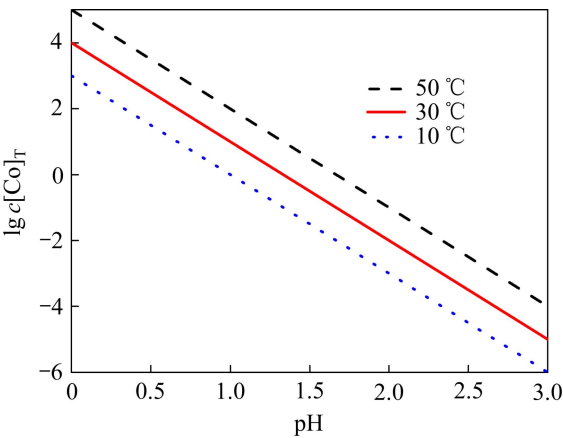


图 4 在不同 pH 值条件下臭氧氧化反应体系中 CoOOH 溶解平衡曲线

Fig. 4 Curves of precipitation-dissolution equilibrium of CoOOH at different pH values

2.2 CoOOH 的相关热力学函数

2.2.1 摩尔定压热容的测定

采用 SDTQ600 同步热分析仪检测得到的 CoOOH 粉末的 DSC-TGA 曲线如图 5 所示, 反应中 CoOOH 粉末和蓝宝石质量分别为 12.24 和 61.71 mg。从图 5 中可以看出, 该升温过程中在 373 K 和 516 K 左右时

各有一个吸热峰，分别对应吸附水的吸热挥发和 CoOOH 粉末的吸热分解，并对应一定的质量损失，加热过程中稳定的重量减少对应的是少量 CoOOH 脱水转化为 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的过程。根据该分析曲线，可以得到分解反应时的焓变为 14.57 kJ/(mol·K)。

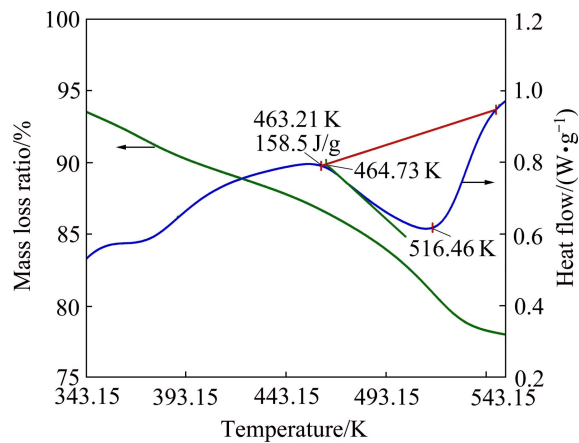


图 5 CoOOH 粉末的 DSC-TGA 曲线  
Fig. 5 DSC-TGA curve of CoOOH powder

同时得到该升温过程中检测到 CoOOH 粉末的热流率、空白基线以及蓝宝石的热流率。查阅相关热力学数据，可得  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比热容等详细数据，本温度范围内其摩尔定压热容公式如下所示：

$$C_{p,m}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)=103.851+26.267\cdot10^{-3}T-29.091\cdot10^5\cdot T^{-2}\quad(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\quad(11)$$

表 2 在不同温度下 CoOOH 的摩尔定压热容

Table 2 Mole heat capacities of CoOOH at different temperatures

Temperature/ K	$C_{p,m}/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	Temperature/ K	$C_{p,m}/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	Temperature/ K	$C_{p,m}/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
353	813.21	409	779.02	461	804.03
357	816.34	413	775.42	465	822.45
361	823.47	417	773.22	469	847.50
365	831.76	421	772.63	473	877.42
369	838.27	425	771.37	477	910.53
373	842.17	429	771.52	481	944.89
377	841.89	433	772.18	485	978.26
381	837.08	437	773.16	489	1,010.74
385	828.80	441	774.85	493	1,042.40
389	818.92	445	776.95	497	1,072.22
393	808.59	449	779.90	501	1,100.00
397	799.13	453	784.45	505	1,127.62
401	790.48	457	791.67	509	1,152.38
405	783.80	461	804.03	513	1,173.79

已知实验检测过程中升温速率  $\beta$ ，可知其在不同温度下的热流功率。通过三线法进行计算，即可得到 CoOOH 粉末的比热容数据。为了排除粉末中吸附水的影响同时又考虑到结合水，将温度范围定为较高温度。

其中，CoOOH 粉末与  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量随着反应的进行会有所变化，其中 CoOOH 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对分子量为 91.93 和 102， $\beta$  为 5 K/min。通过计算得出 CoOOH 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的物质的量，并将上表中数据根据三线法中换算方法，即可得到不同温度时 CoOOH 粉末的摩尔定压热容，如表 2 所列。

将得到的数据作图，得到下图 6，利用最小二乘法<sup>[16]</sup>，结合比热容经典公式对所得数据进行拟合，得到在一定温度范围内的拟合摩尔定压热容函数公式如下所示：

$$C_{p,m}(\text{CoOOH})=-140.8T-1.055\times10^9T^{-2}+0.1332T^2+4.237\times10^4\quad(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\quad(12)$$

2.2.2 标准生成热力学函数的计算

根据热力学公式

$$\Delta H=\int C_{p,m}dT\quad(13)$$

$$\Delta S=\int\frac{C_{p,m}}{T}dT\quad(14)$$

$$\Delta_fG_m^\ominus=\Delta_fH_m^\ominus-T\Delta_fS_m^\ominus\quad(15)$$

同时结合图 2 和图 5 中在 516 K 时的反应热  $\Delta H$ ，

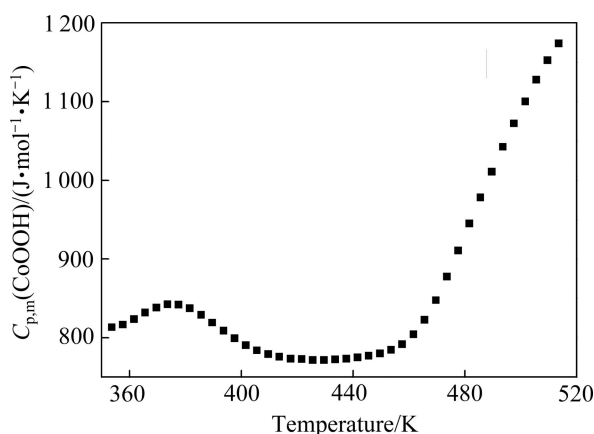


图6 CoOOH 粉末的摩尔热容曲线

Fig. 6 Curve of mole heat capacity of CoOOH powder

即可计算并得到 CoOOH 在不同温度下的相关热力学数据如下所示:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \quad (16)$$

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 \quad (17)$$

$$\Delta H_1 = \int_{298.15}^{516.48} C_{p,m}[\text{CoOOH(s)}]dT = 173.93 \text{ kJ/mol} \quad (18)$$

根据差热扫描检查, 可知在 516 K 左右时, 反应热焓为  $\Delta H_2 = -14.5 \text{ kJ/mol}$ , 其余物质的热焓同样可以通过查阅相关数据并计算得到, 相关公式如下所示:

$$\Delta H_4 = \frac{1}{3} \int_{298.15}^{516.48} C_{p,m}[\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})]dT = 31.13 \text{ kJ/mol} \quad (19)$$

$$\Delta H_5 = \frac{1}{12} \int_{298.15}^{516.48} C_{p,m}[\text{O}_2(\text{g})]dT = 6.67 \text{ kJ/mol} \quad (20)$$

$$\Delta H_6 = \frac{1}{2} \int_{298.15}^{516.48} C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]dT = 7.55 \text{ kJ/mol} \quad (21)$$

通过循环计算可以得到 298.15 K 时分解反应的热焓  $\Delta H_3$  如下所示:

$$\Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 - (\Delta H_1 + \Delta H_2) = 145.01 \text{ kJ/mol} \quad (22)$$

同时, 该反应方程式中

$$\Delta H_3 = 1/3\Delta_f H_m[\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})] + 1/12\Delta_f H_m[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + 1/2\Delta_f H_m[\text{O}_2(\text{g})] - \Delta_f H_m[\text{CoOOH}(\text{s})] \quad (23)$$

因此, 可得

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus[\text{CoOOH}(\text{s})] &= 1/3\Delta_f H_m[\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})] + \\ &1/12\Delta_f H_m[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + 1/2\Delta_f H_m[\text{O}_2(\text{g})] - \Delta H_3 = \\ &-437.14 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (24)$$

同理, 根据热力学循环以及相关数据, 可以求得该产物在 298.15 K 时的标准摩尔熵

$$\Delta_f S_m^\ominus[\text{CoOOH}(\text{s})] = -184.624 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \quad (25)$$

综上, 可以求出

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\ominus[\text{CoOOH}(\text{s})] &= \Delta_f H_m^\ominus[\text{CoOOH}(\text{s})] - \\ &T\Delta_f S_m^\ominus[\text{CoOOH}(\text{s})] = -382.099 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (26)$$

根据本方法测得在 298.15 K 时的 CoOOH 的标准摩尔吉布斯自由能与 JOHN 等<sup>[9]</sup>利用液相平衡法结合氧化还原电位得到的数据 (-386.3678 kJ/mol) 相似, 虽然测定方法不同, 但是所得结果相似, 因此本数据具有一定的参考意义。

### 2.2.3 计算结果的指导意义

根据所得 CoOOH 的热力学数据, 可以计算相关反应体系的可行性分析, 如溶液中硫酸体系和盐酸体系下的臭氧氧化沉钴反应如下所示:



查阅相关物质 298.15 K 时的溶液中的热力学函数<sup>[17-18]</sup>, 如表 3 和 4 所列。

表3 298.15 K 时 CoOOH 的标准生成热力学函数

Table 3 Standard thermodynamic functions of formation CoOOH at 298.15 K

Material	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
CoOOH	-437.14	-184.624	-382.099

表4 标准状态下相关物质的标准摩尔吉布斯自由能

Table 4 Molar Gibbs free energy of relevant materials

Material	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Co}^{2+}$	-53.56
$\text{O}_2$	-61.13
$\text{O}_3$	71.47
$\text{H}_2\text{O}$	-306.69
$\text{OH}^-$	-157.27

通过计算可以得到反应过程的标准摩尔吉布斯自由能  $\Delta_r G_m^\ominus$  如下所示:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CoOOH}) + 1/2\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + 1/2\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2) - \\ &[\Delta_f G_m^\ominus(\text{Co}^{2+}) + 1/2\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_3) + 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{OH}^-)] = \\ &-233.66 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (28)$$

可以看出上述反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  为负值, 说明这种反应在标准状态下的热力学方面可行。类似地, 通过 CoOOH 粉末热力学数据的研究, 可以为涉及到 CoOOH 的反应过程提供借鉴和指导。



### 3 结论

1) 通过渐近法测得不同温度下  $\text{CoOOH}$  在水溶液中的伪溶解平衡常数, 溶解平衡常数随着温度的增加而减少; 并通过换算得到臭氧氧化体系酸性溶液中钴离子浓度溶解平衡与 pH 值的关系。

2) 采用差热分析仪器得到  $\text{CoOOH}$  粉末在加热至分解反应过程中的热流, 并通过三线法得到  $\text{CoOOH}$  粉末从常温到分解温度时的摩尔定压热容数据, 并结合经典热容公式对  $\text{CoOOH}$  粉末的摩尔定压热容数据进行拟合, 得到其函数曲线。

3) 利用反应过程热力学循环, 计算得到  $\text{CoOOH}$  粉末在 298.15 K 时的标准摩尔焓、标准摩尔熵和标准摩尔吉布斯自由能。通过得到的结果, 分析臭氧氧化溶液中钴离子的可行性, 由于反应方程的标准摩尔吉布斯自由能  $\Delta_r G_m^\ominus$  小于 0, 表明反应在理论上同样具有可行性。本研究得到的数据可以对有关  $\text{CoOOH}$  的反应过程进行指导和借鉴。

### REFERENCES

- [1] 乐颂光. 钴冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 2-5.  
LE Song-guang. Metallurgy of cobalt[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 2-5.
- [2] 杨敏杰, 南俊民, 侯宪鲁, 薛建军, 崔 燕, 崔 明. 表面覆  $\text{CoOOH}$  的球形  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的制备及快充性能[J]. 电化学, 2006, 12(2): 205-209.  
YANG Min-jie, NAN Jun-ming, HOU Xian-lu, XUE Jian-jun, CUI Yan, CUI Ming. Preparation of spherical  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  coated with  $\text{CoOOH}$  and its fast charge performance[J]. Electrochemistry, 2006, 12(2): 205-209.
- [3] CHANG Zhao-rong, LI Hua-ji, TANG Hong-wei, YUAN Xiao-zi, WANG Hai-jiang. Synthesis of  $\gamma$ - $\text{CoOOH}$  and its effects on the positive electrodes of nickel batteries[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(5): 2435-2439.
- [4] 侯新刚, 刘文武, 李彩霞, 王有福, 王旭峰. 表面包覆不同含量  $\text{CoOOH}$  的氢氧化镍对镍电极电化学性能的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2013, 39(5): 10-14.  
HOU Xin-gang, LIU Wen-wu, LI Cai-xia, WANG You-fu, WANG Xu-feng. Influence of nickel hydroxide coated with  $\text{CoOOH}$  of various content on electrochemical characteristics of nickel electrode[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2013, 39(5): 10-14.
- [5] TIAN Qing-hua, XIN Yun-tao, GUO Xue-yi, YUAN Ting-gang, WANG Heng-li. Preparation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  from leaching solution of cobalt-rich slag by ozonation[J]. Materials Research Innovations, 2014, 18(S4): s87-s91.
- [6] TIAN Qing-hua, GUO Xue-yi, YI Yu, LI Zhi-hai. Kinetics of oxidation-precipitation of cobalt(II) from solution by ozone[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(S1): s42-s45.
- [7] 田庆华, 辛云涛, 姚 标, 郭学益. 锌湿法冶金过程中臭氧氧化沉淀除去微量钴[J]. 中国有色金属学报, 2013(4): 1140-1144.  
TIAN Qing-hua, XIN Yun-tao, YAO Biao, GUO Xue-yi. Efficient purification of trace cobalt in zinc hydrometallurgical process by ozone oxidation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013(4): 1140-1144.
- [8] AVRAMOV L K. Derivatographic study of  $\text{CoOOH}$  decomposition[J]. Thermochimica Acta, 1977, 19(2): 147-152.
- [9] HEM J D, ROBERSON C E, LIND C J. Thermodynamic stability of  $\text{CoOOH}$  and its coprecipitation with manganese[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49(3): 801-810.
- [10] 黄可龙. 无机化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009.  
HUANG Ke-long. Inorganic chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [11] 尹 杏. 异极矿热力学数据的测定研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.  
YIN Xing. Study on the measurement of thermodynamic data of hemimorphite[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [12] 四川大学编著. 分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006.  
Sichuan University. Analytical chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [13] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 103.  
FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. Physical chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000: 103.
- [14] BOSENICK A, GEIGERC A, CEMIC L. Heat capacity measurements of synthetic pyrope-grossular garnets between 320 and 1 000 K by differential scanning calorimetry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(17): 3215-3227.
- [15] 李洪桂. 冶金原理[M]. 北京: 科学出版社, 2008.  
LI Hong-gui. Theory of metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [16] 苏金明, 阮沈勇. Matlab 实用教程[M]. 北京: 电子工业出版社, 2008: 92-131.  
SU Jin-ming, RUAN Shen-yong. Matlab practical course[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2008: 92-131.
- [17] 张平民. 工科大学化学[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 2002.  
ZHANG Ping-min. Advanced chemistry for engineering[M]. Changsha: Hunan Education Publishing House, 2002.
- [18] 杨显万, 何蔼平, 袁宝州. 高温水溶液热力学数据计算手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.  
YANG Xian-wan, HE Ge-ping, YUAN Bao-zhou. Thermodynamic data reckoner of high temperature aqueous solution[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.

(编辑 王 超)