• 研究简报 •

尺寸效应对氧化锌微/纳体系热力学性质的影响

范高超^a 黄在银^{*,a,b} 陈 洁^a 马玉洁^a

(^a 广西民族大学化学与生态工程学院 南宁 530006)

(^b 广西壮族自治区林产化学品开发与应用重点实验室 南宁 530006)

摘要 采用微乳液水热辅助法合成了三种不同尺寸的手榴弹状 ZnO 微/纳结构。通过设计热化学循环, 建立了纳米 ZnO 与块体 ZnO 体系热力学性质之间的关系。并结合微量热技术对不同尺寸 ZnO 微/纳体系的热力学性质进行了计算。结果表明, 尺寸效应对微/纳体系热力学性质有显著的影响: 随着反应物尺度的减小, 体系的标准摩尔反应焓、标准摩尔反应 Gibbs 自由能、标准摩尔反应熵均降低, 而材料自身的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成 Gibbs 自由能、标准摩尔熵均增加。

关键词 热力学性质; 微量热技术; 纳米 ZnO; 尺寸效应; 微乳液法

Impact of Size Effects on the Thermodynamic Properties of Zinc Oxide Micro/nano System

Fan, Gaochao^a Huang, Zaiyin^{*,a,b} Chen, Jie^a Ma, Yujie^a

(^a College of Chemistry & Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006)

(^b Key Laboratory of Forest Chemicals Development and Application of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning 530006)

Abstract Grenade-like ZnO micro/nano structures with three different sizes were prepared by microemulsion-mediated hydrothermal route. Through designing a thermochemical cycle, the relationship between thermodynamic properties of nano ZnO and bulk ZnO systems was built. Combined with microcalorimetry, thermodynamic properties of the ZnO micro/nano systems with different sizes were calculated. The results revealed that size effect has significant influences on thermodynamic properties of micro/nano systems. Along with the size of reactants decreasing, the standard molar enthalpy of reaction, standard molar Gibbs free energy of reaction and standard molar entropy of reaction of micro/nano systems decreased, but the standard molar enthalpy of formation, standard molar Gibbs free energy of formation and standard molar entropy of themselves increased.

Keywords thermodynamic properties; microcalorimetry; nano ZnO; size effect; microemulsion method

纳米材料由于独特的微结构及奇异的性能, 使其成为了当今材料科学领域中的“明星”。随着纳米科技的迅猛发展, 纳米材料的力学、光学、电学、磁学、催化、超导、传感等性质已得到了广泛而深入的研究, 然而对

热力学性质的研究却十分欠缺。热力学性质是纳米材料的基本属性。早在 2001 年科学工作者就开始涉足纳米热力学领域^[1~3]。然而至今, 如何有效获取纳米体系的热力学性质, 探索纳米体系热力学性质随尺度、形貌的

* E-mail: hzy210@163.com

Received November 14, 2011; revised December 17, 2011; accepted March 5, 2012.

Project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20963001), Guangxi Natural Science Foundation of China (Nos. 0832078 and 0991085) and Innovation Project of Guangxi Graduate Education (No. 2011106080817M366).

国家自然科学基金(No. 20963001)、广西自然科学基金(Nos. 0832078, 0991085)和广西区研究生科研创新项目(No. 2011106080817M366)资助。

关系及演变规律, 建立不同尺度、不同形貌纳米体系的基础热力学数据标准, 仍然是纳米材料热力学学科急需解决的重要课题. 由于通过测定热容与温度变化关系来获得传统材料热力学性质的方法对纳米材料并不适用^[4,5], 因此需要寻求其他有效途径. 在本组前期的工作中^[6], 通过将纳米材料与对应块体材料的热力学函数相关联, 结合热动力学理论及过渡态理论, 利用微量热技术成功获得了所制备的单一尺寸纳米 ZnO 的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成 Gibbs 自由能及标准摩尔熵值.

本文采用微乳液水热辅助法制备了三种不同尺寸的手榴弹状 ZnO 微/纳结构. 在前期工作的基础上, 成功获得了不同尺寸 ZnO 微/纳体系的反应热力学性质及材料自身的热力学性质. 分析并探讨了微/纳体系的反应热力学性质及材料自身的热力学性质随尺寸效应的变化规律.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ZnO, Zn(OAc)₂·2H₂O, NaOH, 正辛醇, 环己烷(AR, 西陇化工股份有限公司), TritonX-100 (CP, 西陇化工股份有限公司), 盐酸(AR, 成都市科龙化工试剂厂).

RD496-III 型微量热计(绵阳中物热分析仪器有限公司), X 射线衍射仪(XRD, Philips PW1710, Cu-Kα 射线, λ = 1.5406 Å), 场发射扫描电镜(FESEM, JEOL JSM-6700F), 阿贝折光仪(WAY-2A, 上海精密科学仪器有限公司), 电导率仪(DDS-307, 上海雷磁仪器厂).

1.2 样品的制备

将 TritonX-100、正辛醇和环己烷按质量比为 3 : 2 : 8 配制三份相同的透明混合物 I, II, III. 再向混合物 I, II, III 中分别逐滴滴加 0.88, 1.32, 1.76 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的 Zn(OAc)₂ 溶液, 室温下磁力搅拌 30 min, 使之成为均相、透明的含 Zn²⁺ 的微乳液 I, II, III. 分别将 0.88, 1.32, 1.76 mL 0.2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 水溶液逐滴加入到上述微乳液 I, II, III 中, 滴加完毕后继续搅拌 30 min, 然后将其转移至三个 25 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中进行水热辅助, 设定温度 120 °C、时间 12 h, 反应结束后自然冷却至室温. 将所得白色沉淀离心分离, 再用丙酮、蒸馏水和无水乙醇进行洗涤, 烘干后分别得到产物 I, II, III.

1.3 纳米 ZnO 与块体 ZnO 体系热力学性质的关系

化学反应的本质在于旧键的断裂与新键的形成. 因此同种类型反应的终态与反应物的尺寸、形貌并无关系. 由于纳米 ZnO 与块体 ZnO 具有相同的化学组成, 依据热力学势函数法^[7,8]设计如图 1 中的热化学循环, 以获取

纳米 ZnO 与块体 ZnO 体系热力学性质之间的关系.

图 1 纳米 ZnO 与块体 ZnO 体系之间的热化学循环示意图
Figure 1 Scheme of thermochemical cycle between nano ZnO and bulk ZnO systems

基于图 1 中的热化学循环, 相关反应如下:

其中, 反应③ = 反应① - 反应②. 依据状态函数的特性, 可得如下关系式:

$$\Delta_{\text{trans}}H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{nano}) - \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{bulk}) \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{trans}}G_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{nano}) - \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{bulk}) \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{trans}}S_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{nano}) - \Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{bulk}) \quad (3)$$

其中, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{nano})$, $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{nano})$, $\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{nano})$ 为纳米反应体系: $\text{ZnO (nano)} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的标准摩尔反应焓、Gibbs 自由能、熵; $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{bulk})$, $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{bulk})$, $\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{bulk})$ 为块体反应体系: $\text{ZnO (bulk)} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的标准摩尔反应焓、Gibbs 自由能、熵; $\Delta_{\text{trans}}H_{\text{m}}^{\ominus}$, $\Delta_{\text{trans}}G_{\text{m}}^{\ominus}$, $\Delta_{\text{trans}}S_{\text{m}}^{\ominus}$ 为纳米转化体系: $\text{ZnO (nano)} = \text{ZnO (bulk)}$ 的标准摩尔转化焓、Gibbs 自由能、熵.

由本组前期工作^[6], 可得 ZnO 纳米反应体系和块体反应体系的反应速率常数与 Gibbs 自由能的关系为:

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{nano}) - \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{bulk}) = RT(\ln k_{\text{bulk}} - \ln k_{\text{nano}}) \quad (4)$$

结合关系式(2)和(4), 可得:

$$\Delta_{\text{trans}}G_{\text{m}}^{\ominus} = RT(\ln k_{\text{bulk}} - \ln k_{\text{nano}}) \quad (5)$$

依据过程变化的熵、焓、Gibbs 自由能之间的关系式 $\Delta G_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta H_{\text{m}}^{\ominus} - T\Delta S_{\text{m}}^{\ominus}$, 可得:

$$\Delta_{\text{trans}}S_{\text{m}}^{\ominus} = (\Delta_{\text{trans}}H_{\text{m}}^{\ominus} - \Delta_{\text{trans}}G_{\text{m}}^{\ominus})/T \quad (6)$$

据此, 通过关系式(1), (5), (6)即可获得纳米 ZnO 转化为块体 ZnO 的 $\Delta_{\text{trans}}H_{\text{m}}^{\ominus}$, $\Delta_{\text{trans}}G_{\text{m}}^{\ominus}$, $\Delta_{\text{trans}}S_{\text{m}}^{\ominus}$ 的值.

依据反应③, 可得纳米 ZnO 与块体 ZnO 热力学性质的关系式如下:

$$\Delta_{\text{trans}}H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{ZnO, bulk}) - \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{ZnO, nano}) \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{trans}}G_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{ZnO, bulk}) - \Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{ZnO, nano}) \quad (8)$$

$$\Delta_{\text{trans}}S_{\text{m}}^{\ominus} = S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{ZnO, bulk}) - S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{ZnO, nano}) \quad (9)$$

由于块体 ZnO 的热力学函数值查阅文献可得, 据

此, 通过关系式(7)~(9)即可获得纳米 ZnO 的热力学函数值.

2 结果与讨论

2.1 产物的表征

产物的 X 射线衍射图如图 2 所示, 图 2(a), (b), (c) 分别对应于产物 I, II, III. XRD 图中所有的衍射峰都与铅锌矿结构六方晶系 ZnO (JPCDS 卡片 No. 005-0664) 相对应, 其晶胞参数为 $a=3.249 \text{ \AA}$ 和 $c=5.205 \text{ \AA}$. 衍射图中较高的衍射强度和尖锐的衍射峰, 表明所得产物的结晶性较好. 图中未见有杂质峰, 表明晶型单一、晶体较纯.

图 2 所制备产物的 XRD 图. (a), (b), (c) 分别对应于产物 I, II, III

Figure 2 Typical XRD pattern of the prepared products. Parts (a), (b) and (c) are related to the products I, II and III, respectively

产物 I, II, III 的场发射扫描电镜照片分别如图 3(a), (b), (c) 所示. 由 FESEM 图可知三种产物均为尺寸、形貌分布均匀的手榴弹状结构, 并且每颗手榴弹均由弹头和弹柄两部分组成. 产物 I, II, III 的弹头平均直径尺寸分

别为 280, 130, 80 nm, 弹柄平均直径尺寸分别为 190, 80, 50 nm. 由此可知, 三种产物的整体尺寸按产物 I, II, III 的顺序依次递减.

2.2 尺寸效应对反应热力学性质的影响

在 298.15 K 及标准压力下, 将等量的产物 I, II, III 及块体 ZnO 分别与 1.5 mL $0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸置于微量热仪中反应, 各反应体系分别经 5 次实验, 其标准摩尔反应焓变及反应速率常数见表 1.

据此, 依据关系式(1), (5), (6), 即可获得 298.15 K 及标准压力下, 手榴弹状 ZnO 微/纳结构转化体系的热力学函数 $\Delta_{\text{trans}} H_m^\ominus$, $\Delta_{\text{trans}} G_m^\ominus$, $\Delta_{\text{trans}} S_m^\ominus$, 如表 2 所示.

从表 2 可知, 在 298.15 K 及标准压力下, 由 ZnO 微/纳结构转化为块体 ZnO 是放热熵减型过程; 与块体 ZnO 相比, ZnO 微/纳结构处于亚稳态, 具有自发转化为块体 ZnO 的可能性; 随着体系中转化物尺寸的减小, 转化过程的标准摩尔焓、标准摩尔 Gibbs 自由能、标准摩尔熵均减少. 由于块体反应体系: $\text{ZnO (bulk)} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(\text{bulk})$, $\Delta_r G_m^\ominus(\text{bulk})$, $\Delta_r S_m^\ominus(\text{bulk})$ 为不变量, 依据关系式(1), (2), (3)可得纳米反应体系: $\text{ZnO (nano)} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(\text{nano})$, $\Delta_r G_m^\ominus(\text{nano})$, $\Delta_r S_m^\ominus(\text{nano})$ 分别与 $\Delta_{\text{trans}} H_m^\ominus$, $\Delta_{\text{trans}} G_m^\ominus$, $\Delta_{\text{trans}} S_m^\ominus$ 具有相同的变化规律, 即随着体系中反应物尺寸的减小, 过程的标准摩尔反应焓、标准摩尔反应 Gibbs 自由能、标准摩尔反应熵均减少. 这与薛永强等^[9]从理论上研究尺寸效应对纳米铜反应体系热力学性质的影响时得出的规律一致.

2.3 尺寸效应对材料热力学性质的影响

依据文献[10], 298.15 K 下块体 ZnO 的标准摩尔生成焓为 $(-350.46 \pm 0.27) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准摩尔生成 Gibbs 自由能为 $-320.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准摩尔熵为 $(-43.65 \pm 0.40) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 结合关系式(7), (8), (9)可得产物 I, II,

图 3 所制备的手榴弹状 ZnO 微/纳结构的场发射扫描电镜照片. (a), (b), (c) 分别对应于产物 I, II, III

Figure 3 FESEM images of the prepared grenade-like ZnO micro/nano structures. Parts (a), (b) and (c) are related to products I, II and III, respectively

表 1 块体 ZnO 及手榴弹状 ZnO 微/纳结构体系的标准摩尔反应焓变与反应速率常数

Table 1 Standard molar enthalpies and rate constants of reaction of the bulk ZnO and grenade-like ZnO micro/nano structures systems

Reaction system	No.	m_{ZnO}/mg	Q/mJ	$\Delta_r H_m^\ominus /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln k$
Bulk ZnO	1	1.107	-804.90	-59.179	-7.035
	2	1.108	-804.34	-59.084	-7.039
	3	1.107	-805.69	-59.237	-7.031
	4	1.107	-806.07	-59.265	-7.026
	5	1.108	-805.26	-59.152	-7.032
Average value				-59.183±0.071	-7.033±0.005
Products I	1	1.107	-982.83	-72.261	-6.710
	2	1.107	-984.25	-72.365	-6.706
	3	1.108	-984.57	-72.323	-6.713
	4	1.107	-983.01	-72.274	-6.701
	5	1.108	-985.47	-72.389	-6.708
Average value				-72.322±0.056	-6.708±0.005
Products II	1	1.107	-1182.33	-86.928	-6.394
	2	1.109	-1184.72	-86.947	-6.386
	3	1.107	-1181.25	-86.849	-6.381
	4	1.108	-1183.94	-86.968	-6.388
	5	1.107	-1180.81	-86.817	-6.387
Average value				-86.902±0.065	-6.387±0.005
Products III	1	1.107	-1298.81	-95.492	-6.305
	2	1.108	-1301.73	-95.621	-6.299
	3	1.107	-1297.69	-95.410	-6.290
	4	1.107	-1299.41	-95.537	-6.303
	5	1.108	-1300.24	-95.511	-6.295
Average value				-95.514±0.076	-6.299±0.006

表 2 手榴弹状 ZnO 微/纳结构转化体系的热力学函数

Table 2 Thermodynamic functions of the grenade-like ZnO micro/nano structures transformation systems

Reaction system	$\Delta_{\text{trans}} H_m^\ominus /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{trans}} G_m^\ominus /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{trans}} S_m^\ominus /(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
Products I $\rightarrow$ bulk ZnO	-13.14±0.09	-0.81±0.02	-41.36±0.31
Products II $\rightarrow$ bulk ZnO	-27.72±0.10	-1.60±0.02	-87.61±0.34
Products III $\rightarrow$ bulk ZnO	-36.33±0.10	-1.82±0.02	-115.75±0.34

III 的热力学函数 $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$, $S_m^\ominus$, 如表 3 所示.

从表 3 可知, 同形貌的 ZnO 微/纳结构的热力学性质随尺寸变化具有规律性, 随着尺寸的减小, 其标准摩尔生成焓、标准摩尔生成 Gibbs 自由能、标准摩尔熵均增加. 当材料自身尺寸接近或达到纳米级时, 表面活性原子数的比例急剧增加, 此时材料表面热力学性质占据了主导地位, 表现出显著的表面效应, 从而促成了材料的热力学性质随尺寸变化的规律性.

2.4 相同热力学终态验证

为了验证三种不同尺寸手榴弹状 ZnO 微/纳结构体系的反应热力学终态与块体 ZnO 体系相同, 对各反应体

表 3 手榴弹状 ZnO 微/纳结构的热力学函数

Table 3 Thermodynamic functions of the grenade-like ZnO micro/nano structures

Product	$\Delta_f H_m^\ominus /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus /(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
I	-337.32±0.28	-319.79±0.02	-2.27±0.51
II	-322.74±0.29	-318.92±0.02	43.95±0.52
III	-314.13±0.29	-318.70±0.02	72.11±0.52

系的产物溶液分别进行了折光率及电导率的测定. 恒温 25 °C, 产物 I, II, III 及块体 ZnO 体系产物溶液的折光率分别为 1.3359, 1.3358, 1.3359, 1.3359. 电导率均在稀释

20 倍后 25 °C 下测定, 产物 I, II, III 及块体 ZnO 体系产物溶液的电导率分别为 0.563, 0.562, 0.563, 0.564 S·m⁻¹. 以上数据表明, 所测各体系的终态具有相同的反应热力学状态, 支持了所设计的热化学循环, 从而保证了整个实验的可靠性.

3 结论

从化学反应的本质出发, 依据热力学势函数法设计热化学循环, 建立了纳米 ZnO 与块体 ZnO 体系热力学性质之间的关系. 利用该方法并结合微量热技术成功获得了所制备的三种不同尺寸的 ZnO 微/纳体系的热力学性质, 包括反应热力学性质和材料热力学性质. 结果表明, 尺寸效应对微/纳体系的热力学性质有显著的影响: 随着反应物尺度的减小, 体系的标准摩尔反应焓、标准摩尔反应 Gibbs 自由能、标准摩尔反应熵均降低, 而材料自身的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成 Gibbs 自由能、标准摩尔熵均增加.

References

- 1 Hill, T. L. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 111.
- 2 Hill, T. L. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 159.
- 3 Hill, T. L. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 273.
- 4 Zhang, H.-L.; Lei, H.-L.; Tang, Y.-J.; Luo, J.-S.; Li, K.; Deng, X.-C. *Acta Phys. Sin.* **2010**, *59*, 471 (in Chinese). (张洪亮, 雷海乐, 唐永建, 罗江山, 李恺, 邓晓臣, 物理学报, **2010**, *59*, 471.)
- 5 Boerio-Goates, J.; Li, G. S.; Li, L. P.; Walker, T. F.; Parry, T.; Woodfield, B. F. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 750.
- 6 Fan, G.-C.; Huang, Z.-Y.; Ma, Y.-J.; Jiang, J.-Y.; Li, Y.-F.; Tan, X.-C. *Sci. China Ser. B-Chem.* **2011**, *41*, 1477 (in Chinese). (范高超, 黄在银, 马玉洁, 姜俊颖, 李艳芬, 谭学才, 中国科学-化学, **2011**, *41*, 1477.)
- 7 Fan, G.-C.; Huang, Z.-Y.; Jiang, J.-Y.; Li, Y.-F.; Sun, L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2011**, *32*, 1016 (in Chinese). (范高超, 黄在银, 姜俊颖, 李艳芬, 孙丽, 高等学校化学学报, **2011**, *32*, 1016.)
- 8 Fan, G.-C.; Chen, J.; Huang, Z.-Y.; Jiang, J.-Y.; Li, Y.-F. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2011**, *27*, 1513 (in Chinese). (范高超, 陈洁, 黄在银, 姜俊颖, 李艳芬, 无机化学学报, **2011**, *27*, 1513.)
- 9 Du, J. P.; Zhao, R. H.; Xue, Y. Q. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *45*, 48.
- 10 Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry (15th ed.)*, McGraw-Hill, New York, **1998**, Chapter 6, p. 123.

(A1111144 Cheng, F.)