

纳米氧化锌的标准摩尔生成焓

范高超¹ 陈洁¹ 黄在银^{*,1,2} 姜俊颖¹ 李艳芬¹

(¹ 广西民族大学化学与生态工程学院, 南宁 530006)

(² 广西林产化学品开发与应用自治区重点实验室, 南宁 530006)

摘要: 采用微乳液-水热辅助法合成了尺寸、形貌均匀的 ZnO 纳米棒, 其长度约 400 nm, 直径约 50 nm。基于将纳米 ZnO 与块体 ZnO 的标准摩尔生成焓相关联, 依据热力学势函数法设计热化学循环, 获得了纳米 ZnO 与块体 ZnO 标准摩尔生成焓的关系。结合微量热技术求算出了下所制备的 ZnO 纳米棒在 298.15 K 下的标准摩尔生成焓为 $(-331.70 \pm 0.42) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 标准摩尔生成焓; 微量热技术; 纳米 ZnO; 热力学势函数法

中图分类号: O642.1; O642.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1513-04

Standard Molar Formation Enthalpy for Nano Zinc Oxide

FAN Gao-Chao¹ CHEN Jie¹ HUANG Zai-Yin^{*,1,2} JIANG Jun-Ying¹ LI Yan-Fen¹

(¹ College of Chemistry & Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China)

(² Key Laboratory of Forest Chemicals Development and Application of Guangxi

Zhuang Autonomous Region, Nanning 530006, China)

Abstract: ZnO nanorods with uniform size and morphology were prepared by microemulsion-mediated hydrothermal route. The characterization results indicate that the rods are about 400 nm in length and 50 nm in diameter. In order to associate standard molar formation enthalpy of nano ZnO with bulk ZnO, the relationship of standard molar formation enthalpy between nano ZnO and bulk ZnO was obtained by designing a thermochemical cycle according to thermodynamic potential function method. Combined with microcalorimetry, standard molar formation enthalpy of the as-prepared ZnO nanorods at 298.15 K was gained as $(-331.70 \pm 0.42) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words: standard molar formation enthalpy; microcalorimetry; nano ZnO; thermodynamic potential function method

0 引言

纳米氧化锌是一种多功能性的新型无机材料。近年来发现它在光学、电学、磁学、催化、生物、医药等方面具有许多特殊功能及广阔的应用前景, 因此其制备及性能研究引起了人们的广泛关注。当前, 对纳米氧化锌各种性质的报道已有很多^[1-7], 然而对热力学性质的研究却十分不足。

热力学性质是纳米材料固有的属性。早在 2001 年, Hill 教授开始真正涉足纳米热力学领域, 他的一

系列工作为纳米热力学理论奠定了基础^[8-10]。然而, 至今为止, 对纳米材料热力学性质的研究还非常欠缺, 尤其是对纳米材料的熵、焓、Gibbs 自由能等热力学函数值的研究^[11]。如何通过实验获取纳米材料的热力学函数值, 探索纳米材料热力学函数与尺度、形貌的关系及演变规律, 建立不同尺寸、不同形貌纳米材料的基础热力学数据标准, 是“纳米材料热力学”研究的重要课题。因此寻找一种简单、广泛适用的方法来获取纳米材料热力学函数值是非常必要的。

收稿日期: 2011-03-09。收修改稿日期: 2011-05-06。

国家自然科学基金(No.20963001), 广西自然科学基金(No.0832078, No.0991085)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hzy210@163.com; 会员登记号: S06N7542M1006。

本文采用微乳液水热辅助法制备了 ZnO 纳米棒。通过设计关联纳米 ZnO 与块体 ZnO 标准摩尔生成焓的热化学循环, 结合微量热技术获得了产物的标准摩尔生成焓。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ZnO(A.R., 西陇化工股份有限公司), Zn(Ac)₂·2H₂O(A.R., 西陇化工股份有限公司), NaOH(A.R., 郑州派尼化学试剂厂), TritonX-100(C.P., 西陇化工股份有限公司), 正辛醇(A.R., 西陇化工股份有限公司), 环己烷(A.R., 西陇化工股份有限公司), 盐酸(A.R., 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-Kα1 射线, λ=0.154 06 nm), 场发射扫描电镜(FE-SEM, JEOL JSM-6700F)。

实验前用焦耳效应测定了热量计在 298.15 K 下的量热常数为 (63.205±0.031) μV·mW⁻¹。测定 298.15 K 下特纯 KCl 在去离子水中的溶解焓为 (17.238±0.036) kJ·mol⁻¹, 与文献^[12]值 (17.241±0.018) kJ·mol⁻¹ 十分接近, 表明量热系统准确可靠。

1.2 样品的制备

室温下配制 0.1 mol·L⁻¹ 的 Zn(Ac)₂ 溶液 50 mL, 取 10 mL 于 50 mL 烧杯中, 将较高浓度的 NaOH 溶液缓慢滴加到烧杯中直到溶液刚好澄清, 将澄清溶液定容于 50 mL 容量瓶, 从而得到 0.02 mol·L⁻¹ 的 Zn(OH)₄²⁻ 溶液。

将 TritonX-100、正辛醇和环己烷按质量比为 3:2:8 配制成透明的混合物, 再向混合物中逐滴滴加 1.76 mL 0.02 mol·L⁻¹ 的 Zn(OH)₄²⁻ 溶液, 室温下磁力搅拌 30 min 使之成为均相、透明的微乳液。将所得微乳液体系转移至 25 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中进行水热辅助, 设定温度 120 ℃、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、蒸馏水和无水乙醇洗涤, 烘干后得到产物。

1.3 热循环设计

与块体 ZnO 相比, 纳米 ZnO 之所以能够表现出特有的基本效应根本原因在于其自身尺寸达到了纳米级, 但组成成分仍然是 ZnO, 这与块体 ZnO 并无差别。因此, 等量的纳米 ZnO 及块体 ZnO 分别与同一物质在条件完全相同的情况下发生化学反应, 两

体系产物的终态一定相同。由于块体 ZnO 的标准摩尔生成焓通过数据手册可得, 因此将块体 ZnO 标准摩尔生成焓作为参考标准, 得到纳米 ZnO 与块体 ZnO 标准摩尔生成焓的关系, 就能获取纳米 ZnO 标准摩尔生成焓。基于上述两点, 并依据热力学势函数法^[13]设计如图 1 的热化学循环:

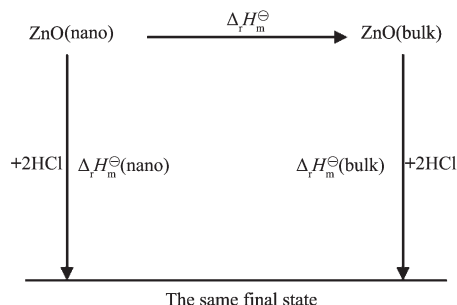


图 1 ZnO 纳米反应体系与块体反应体系的热化学循环示意图

Fig.1 Schematic illustration for thermochemical cycle between the nano and bulk ZnO reaction systems

由热力学状态函数的特性可得:

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^{\ominus} &= \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{ZnO, bulk}) - \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{ZnO, nano}) \\ &= \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{nano}) - \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{bulk})\end{aligned}$$

$\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{nano})$ 为 ZnO 纳米反应体系 ZnO(nano)+2HCl(aq)=ZnCl₂(aq)+H₂O 的标准摩尔反应焓;

$\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{bulk})$ 为 ZnO 块体反应体系 ZnO(bulk)+2HCl(aq)=ZnCl₂(aq)+H₂O 的标准摩尔反应焓。

2 结果与讨论

2.1 产物的表征

产物的 X 射线衍射图和扫描电镜照片分别如图 2(A)和(B)所示, XRD 图中所有的衍射峰都与铅锌矿结构六方晶系 ZnO (PDF 卡片 No.005-0664) 相对应, 其晶胞参数为 $a=0.324\ 9\ \text{nm}$ 和 $c=0.520\ 5\ \text{nm}$ 。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。由 SEM 图可知产物尺寸分布高度集中, 形貌为棒状结构, 其长度约 400 nm, 直径约 50 nm。

2.2 标准摩尔生成焓的计算

在 298.15 K 及标准压力下, 将等量的 ZnO 纳米棒及块体 ZnO 分别与 1.5 mL 0.26 mol·L⁻¹ 的稀盐酸置于微量热仪中反应。两体系分别经 5 次实验, 其标准摩尔反应焓变见表 1。

依据文献^[14], 298.15 K 下块体 ZnO 的标准摩尔

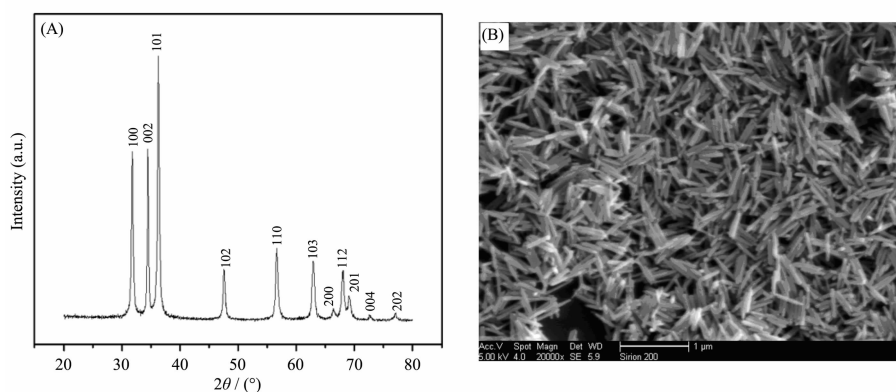


图 2 ZnO 纳米棒的 XRD 图(A)及扫描电镜照片(B)

Fig.2 XRD pattern (A) and SEM image (B) of the as-synthesized ZnO nanorods

表 1 氧化锌纳米反应体系及块体反应体系的标准摩尔反应焓

Table 1 Standard molar reaction enthalpies of the nano and bulk ZnO reaction systems

Reaction system	No.	$M_{\text{ZnO}} / \text{mg}$	Q / mJ	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Nano	1	3.800	-3 671.19	-78.631
	2	3.800	-3 669.04	-78.585
	3	3.801	-3 675.00	-78.692
	4	3.800	-3 677.02	-78.756
	5	3.800	-3 675.76	-78.729
Average value				-78.679±0.070
Bulk	1	3.800	-2 793.08	-59.823
	2	3.801	-2 794.39	-59.851
	3	3.800	-2 802.58	-60.027
	4	3.800	-2 799.25	-59.956
	5	3.801	-2 797.23	-59.912
Average value				-59.914±0.082

生成焓为 $(-350.46 \pm 0.27) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过热力学势函数法建立的纳米 ZnO 与块体 ZnO 标准摩尔生成焓的关系:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{ZnO, bulk}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{ZnO, nano}) \\ = \Delta_f H_m^\ominus(\text{nano}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{bulk}) \end{aligned}$$

最终可得所制备的 ZnO 纳米棒的标准摩尔生成焓:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{ZnO, nano}) \\ = \Delta_f H_m^\ominus(\text{ZnO, bulk}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{nano}) + \\ \Delta_f H_m^\ominus(\text{bulk}) \\ = (-350.46 \pm 0.27) - (-78.679 \pm 0.070) + \\ (-59.914 \pm 0.082) \\ = (-331.70 \pm 0.42) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

3 结 论

基于将纳米材料与块体材料的标准摩尔生成焓

相关联的新思想,通过设计热化学循环,获得了纳米 ZnO 与块体 ZnO 标准摩尔生成焓的关系,并结合微量热技术求算出了所制备的 ZnO 纳米棒在 298.15 K 下的标准摩尔生成焓为 $(-331.70 \pm 0.42) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同时,也直接证实了材料的纳米级处于亚稳态而对应的块状处于稳定态。

参考文献:

- [1] LI Xiao-Rong(李小荣), BAI Yu-Hui(白玉惠), XU Jiang-Juan(徐静娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**:2047-2056
- [2] Asl S K, Sadrnezhad S K, Kianpour R M. *Mater. Lett.*, **2010**, **64**:1935-1938
- [3] YUAN Su-Jun(袁素珺), ZHANG Qing-Hong(张青红), LI Yao-Gang(李耀刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji*

- Huaxue Xuebao*), **2009**,**25**:1251-1254
- [4] Lu M P, Song J H, Lu M Y, et al. *Nano. Lett.*, **2009**,**9**:1223-1227
- [5] Xua Q Y, Zhou S Q, Schmidt H. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**487**:665-667
- [6] GUO Lan (郭岚), FU Min-Gong (傅敏恭), WAN Yi-Qun (万益群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**7**:274-278
- [7] GUO Shu-Xia (郭书霞), ZHANG Xing-Tang (张兴堂), ZHAO Hui-Ling (赵慧玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**4**:1977-1981
- [8] Hill T L. *Nano Lett.*, **2001**,**1**:111-112
- [9] Hill T L. *Nano Lett.*, **2001**,**1**:159-160
- [10] Hill T L. *Nano Lett.*, **2001**,**1**:273-275
- [11] JIANG Jun-Ying (姜俊颖), HUANG Zai-Yin (黄在银), MI Yan (米艳), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2010**,**22**:1058-1067
- [12] Marthada V K. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **1980**,**85**:467
- [13] GAO Zhi-Di (高执棣). *Basis of Chemical Thermodynamics* (化学热力学基础). Beijing: Peking University Press, **2006**:373-374
- [14] Dean J A. *Langes Handbook of Chemistry*. 15th Ed., New York: McGraw-Hill, **1998**.