

纳米氧化锌的低温热容和热力学性质*

岳丹婷^{1,2} 谭志诚¹ 董丽娜² 孙立贤¹ 张涛¹

(¹中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室, 大连 116023; ²大连海事大学轮机学院, 大连 116026)

摘要 用扫描电子显微镜 (SEM) 测定了纳米氧化锌试样的粒径, SEM 结果表明 ZnO 试样平均粒径为 30 nm. 在 83~350 K 温区, 用精密低温绝热量热计测定了 ZnO 的等压摩尔热容, 拟合出其等压摩尔热容与热力学温度的函数关系式: $C_p = -3.249 + 0.2400T - 3.413 \times 10^{-4}T^2 + 4.485 \times 10^{-7}T^3$. 根据热容与热力学函数关系, 计算了以 298.15 K 为基准的纳米 ZnO 的热力学函数, 并与粗晶 ZnO 和 18 nm ZnO 热容文献报导值进行了比较, 从能量角度分析了不同粒径 ZnO 热容曲线差别产生的原因.

关键词: 纳米氧化锌, 低温热容, 热力学函数

中图分类号: O642.3

纳米 ZnO 是一种面向二十一世纪的新型多功能技术材料, 是极少数几种可以实现量子尺寸效应的氧化物半导体材料. 纳米 ZnO 具备许多特殊性质, 如: 无毒和非迁移性、荧光性、压电性、吸收和散射紫外线能力等, 因而具有广阔的应用前景. 如利用纳米 ZnO 的紫外线屏蔽能力, 可制成紫外线屏蔽材料及雷达吸波材料; 利用其在低压电子散射下发生荧光的特性制成荧光体; 利用其半导体光敏特性, 纳米 ZnO 可制备高效催化剂, 用于降解废水中有机污染物, 净化环境; 含有纳米 ZnO 的陶瓷制品具有抗菌除臭和分解有机物的自洁作用. 纳米 ZnO 还可作为耐磨橡胶制品的原料. 另外, 纳米 ZnO 还可用于图像记录材料、压电材料、导电材料^[1-4]. ZnO 的热容及热力学性质数据已在热物性手册中^[5]报导, 文献报导了平均粒径为 18 nm ZnO 热容数据^[6], 而平均粒径 30 nm ZnO 的热容及热力学数据尚未见报导.

本文用扫描电子显微镜 (SEM) 测定了纳米氧化锌试样的粒径, 用精密低温绝热量热计测定了 ZnO 的等压摩尔热容, 对其热力学性质进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验样品

纳米氧化锌系上海润河纳米材料科技有限公司生产. 纯度分析如表 1.

1.2 粒径测量

扫描电子显微镜 Phillips XL30, 加速电压 20 kV, 放大倍数 3 万倍.

1.3 热容测定

1.3.1 仪器

热容测定是在本所热化学实验室自行设计研制的小样品量精密低温绝热量热装置上进行的. 量热计的结构及原理已在文献[7-8]详细描述. 量热装置的可靠性用国际量热学会推荐的热容标准物质 α -Al₂O₃ 检测, 并与美国标准及技术研究院 (NIST) 发表的数据^[9] 比对, 确证在 80~400 K 温区内, 热容测试的精密度为 $\pm 0.2\%$, 准确度为 $\pm 0.5\%$.

1.3.2 实验步骤

称取纳米 ZnO 样品 2.0733 g 装入样品容器, 按文献[7]所述绝热量热计操作程序安装样品容器, 进行热容测试. 每一个实验温度点温升控制在 2~5 K, 整个热容测量过程中温度和电能数据采集、控制及处理, 均由计算机系统在线自动完成.

表1 纳米ZnO成分

Table 1 Components of the nano ZnO				
Component	ZnO	Pb	Mn	Cu
w (%)	99.96	0.037	0.037	0.0002

2 实验结果与讨论

2.1 纳米 ZnO 粒径分析

2004-09-29 收到初稿, 2004-11-23 收到修改稿. 联系人: 谭志诚 (E-mail: tzc@dicp.ac.cn; Tel: 0411-84379199; Fax: 0411-84685940).

* 国家自然科学基金 (20373072, 20073047) 资助项目

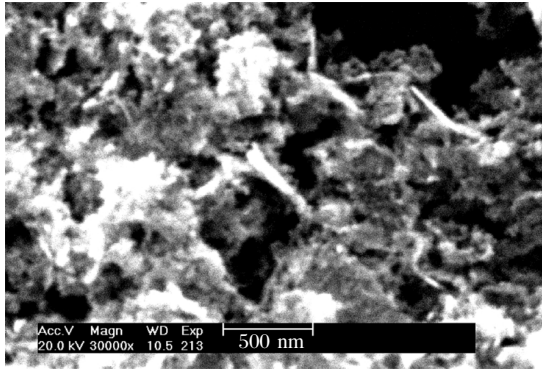


图1 纳米氧化锌SEM照片
Fig. 1 SEM image of the nano ZnO

扫描电子显微镜拍摄的纳米 ZnO 的照片如图 1 所示. 纳米 ZnO 为柱状晶体, 粒径在 25~35 nm 之间, 粒径分布均匀, 单分散性好. 但是, 从图 1 可见

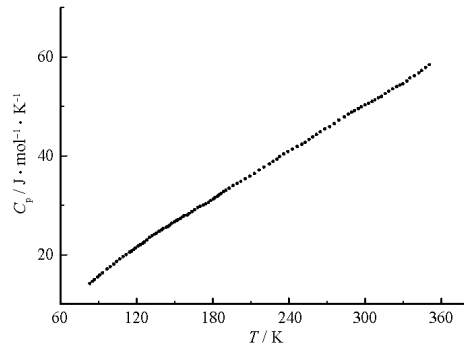


图 2 纳米 ZnO (d=30 nm) 实验摩尔热容曲线

Fig. 2 Curve of experimental molar heat capacities for the nano ZnO (d=30 nm)

纳米 ZnO 有部分团聚.

2.2 纳米 ZnO 热容

在 83~350 K 范围内, 对纳米 ZnO 的等压摩尔

表2 83~350 K温区内纳米ZnO的摩尔热容实验测定值

Table 2 Experimental molar heat capacities of the nano ZnO in the temperature range of 83~350 K

T/K	$C_p / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	T/K	$C_p / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	T/K	$C_p / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
83.06	14.23	154.60	27.40	246.62	41.91
85.16	14.64	156.38	27.73	250.15	42.37
86.79	15.02	157.50	27.94	252.87	42.77
89.33	15.55	159.65	28.05	255.81	43.34
90.79	15.93	161.39	28.39	258.78	43.86
93.17	16.38	163.59	28.77	261.60	44.31
96.64	17.11	165.64	29.15	264.73	44.87
99.11	17.61	168.13	29.55	268.39	45.46
101.85	18.14	169.88	29.80	272.15	45.91
104.34	18.65	172.49	30.07	275.73	46.52
106.60	19.17	174.43	30.30	279.33	47.23
109.24	19.65	176.61	30.61	283.62	47.89
111.81	20.08	178.37	30.99	286.87	48.41
114.19	20.50	180.30	31.29	289.38	48.81
115.79	20.75	181.84	31.60	291.70	49.17
117.54	21.07	183.78	31.87	294.77	49.56
119.23	21.41	184.88	32.13	297.08	49.92
121.09	21.75	186.39	32.40	299.97	50.31
122.99	22.06	188.38	32.74	302.84	50.62
124.82	22.38	190.30	33.05	305.53	51.02
126.11	22.59	192.91	33.49	307.84	51.32
128.05	23.01	195.90	33.97	310.56	51.77
130.00	23.51	199.03	34.42	312.87	52.03
132.11	23.88	202.16	34.87	315.94	52.60
134.03	24.18	205.62	35.36	318.63	53.09
135.66	24.38	209.22	35.87	321.85	53.57
137.60	24.76	212.83	36.43	324.90	54.01
139.71	25.05	216.45	37.15	327.42	54.32
140.99	25.35	220.35	37.74	329.93	54.58
143.26	25.60	224.44	38.38	332.80	55.16
144.73	25.72	227.41	38.90	335.31	55.73
146.01	26.02	230.56	39.35	339.07	56.22
147.47	26.35	232.60	39.83	342.29	56.78
149.74	26.64	235.88	40.39	344.63	57.27
151.37	26.93	239.18	40.90	347.79	57.88
152.81	27.15	242.90	41.40	350.56	58.46

表3 纳米ZnO的热力学函数

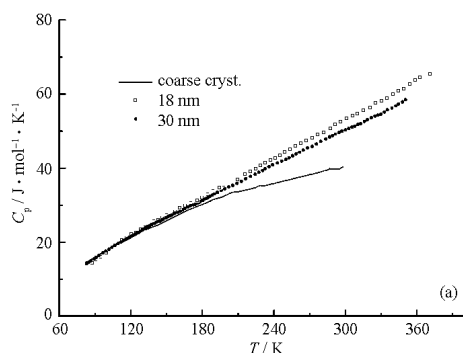
Table 3 Thermodynamic functions of the nano ZnO

T / K	C_p $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$H_T - H_{298.15}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_T - S_{298.15}$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-(G_T - G_{298.15})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
80	14.00	-7.12	-37.89	4.08
90	15.91	-6.97	-36.13	3.71
100	17.79	-6.80	-34.36	3.36
110	19.62	-6.61	-32.58	3.03
120	21.41	-6.41	-30.79	2.71
130	23.17	-6.18	-29.01	2.41
140	24.89	-5.94	-27.23	2.13
150	26.59	-5.68	-25.45	1.87
160	28.25	-5.41	-23.68	1.62
170	29.89	-5.12	-21.92	1.39
180	31.51	-4.81	-20.17	1.18
190	33.11	-4.49	-18.42	0.99
200	34.69	-4.15	-16.68	0.81
210	36.25	-3.80	-14.95	0.66
220	37.81	-3.43	-13.23	0.52
230	39.35	-3.04	-11.51	0.39
240	40.89	-2.64	-9.81	0.28
250	42.43	-2.22	-8.11	0.20
260	43.96	-1.79	-6.41	0.12
270	45.50	-1.34	-4.72	0.07
280	47.04	-0.88	-3.04	0.03
290	48.59	-0.40	-1.36	0.01
300	50.14	0.09	0.31	0.00
310	51.71	0.60	1.98	0.01
320	53.30	1.13	3.65	0.04
330	54.90	1.67	5.31	0.09
340	56.53	2.23	6.97	0.15
350	58.17	2.80	8.64	0.22

热容进行了实验测定, 其结果列于表 2 和图 2. 由图 2 可见, 纳米 ZnO 在本文测量的 83~350 K 温度范围内, 热容随温度变化表现出一条平滑曲线, 没有相变和任何其它热异常现象发生. 应用最小二乘法将摩尔热容(C_p)对温度 $T(\text{K})$ 进行拟合, 得到如下摩尔热容与温度的多项方程:

$$C_p = -3.249 + 0.2400T - 3.413 \times 10^{-4}T^2 + 4.485 \times 10^{-7}T^3$$

2.3 纳米 ZnO 的热力学函数



用纳米 ZnO 的热容随温度变化的多项式方程, 并根据热容与热力学函数关系式,

$$H_T - H_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p dT$$

$$S_T - S_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p T^{-1} dT$$

$$G_T - G_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p dT - T \int_{298.15}^T C_p T^{-1} dT$$

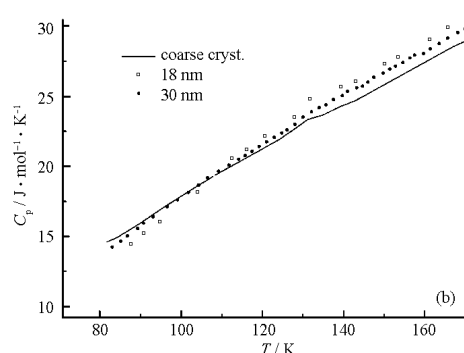


图3 30 nm、18 nm ZnO与粗晶ZnO热容比较(a)和80~150 K温区热容放大图(b)

Fig.3 Comparison of heat capacities between 30 nm, 18 nm nano ZnO and crystalline ZnO(a) and enlarged curves of heat capacities in the temperature range of 80~150 K(b)

计算出纳米 ZnO 以标准状态(298.15 K)为基准的热力学函数. 在 80~350 K 温区的焓、熵和吉布斯自由能函数值列于表 3.

2.4 实验结果对比与讨论

图 3 是粒径为 30 nm ZnO 热容实验值与粗晶 ZnO 和粒径为 18 nm ZnO 热容对比及它们在 80~150 K 温区的热容放大图. 由图 3(a)可见, 在 110~350 K 温区, ZnO 热容值随粒径减小而增大. 这是由于表面效应的影晌所致, 随着 ZnO 粒径减小, 表面原子数迅速增加, 表面积急剧变大, 表面自由能也随之增大. 故在同一温度下, 粒径越小, 能量越高 ($dH = C_p dT$), 因此热容越大. 但在 83~110 K 的温区, 纳米 ZnO 热容比粗晶 ZnO 热容小, 如图 3(b)所示. 在此温区, 晶 ZnO 的热容与纳米 ZnO 的热容比粗晶 ZnO 的热容存在偏低现象. 本文作者与文献 [6]测定的纳米 ZnO 热容实验数据都发现了这一现象, 表明这是纳米 ZnO 的本征特性. 对于这一现象的理论解释, 尚待深入探讨.

3 结论

1) 在 83~350 K 温区, 纳米 ZnO 热容曲线随温度升高平滑连续变化, 无相变或其它热异常现象发生, 表明在该温区其热力学性质稳定.

2) 在 83~110 K 温区, 纳米 ZnO 热容低于粗晶 ZnO 热容, 而在 110~350 K 温区, 纳米 ZnO 热容高于粗晶 ZnO 热容.

References

- Zu, Y.; Lei, Y. Y.; Wang, X. *New Chemical Material*, **1972**, **27**(3): 14 [祖庸, 雷阎盈, 王训. 化工新型材料(*Huagong Xinxing Cailiao*), **1972**, **27**(3): 14]
- Martin, L. P.; Dadon, D.; Rosen, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, **79**(10): 2652
- Gupta, T. K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1990**, **73**(7): 1817
- Zhang, D. H. *J. Mater. Chem. Phys.*, **1996**, **45**: 248
- Ma, Q. F.; Fang, R. S.; Xiang, L. C.; Guo, S. *Handbook of applied thermophysics character*. Beijing: China Agriculture Machine Press, 1986: 176 [马庆芳, 方荣生, 项立成, 郭瞬. 实用热物理性质手册. 北京: 中国农业机械出版社, 1986: 176]
- Yi, Q. S.; Wu, X. M.; Tan, Z. C. *J. Inorganic Material*, **2001**, **16** (4): 620 [易求实, 吴新明, 谭志诚. 无机材料学报(*Wuji Cailiao Xuebao*), **2001**, **16**(4): 620]
- Tan, Z. C.; Zhou, L. X.; Chen, S. X.; Yin, A. X.; Sun, Y.; Ye, J. C.; Wang, X. K. *Science in China, Series B*, **1983**, **26**(9): 497 [谭志诚, 周立幸, 陈淑霞, 尹安学, 孙毅, 叶锦春, 王秀坤. 中国科学 (*Zhongguo Kexue*), B 辑, **1983**, **26**(9): 497]
- Tan, Z. C.; Sun, Y.; Yin, A. X.; Wang, W. B.; Ye, J. C.; Zhou, L. X. *J. Thermal Anal.*, **1995**, **45**: 59
- Archer, D. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1993**, **22**: 1441

Low-temperature Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Nano ZnO*

YUE, Dan-Ting^{1,2} TAN, Zhi-Cheng¹ DONG, Li-Na² SUN, Li-Xian¹ ZHANG, Tao¹

¹*Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023;*

²*Marine Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026*)

Abstract The size of nano ZnO powders was determined to be 30 nm in diameter by SEM. The isobaric molar heat capacity C_p of the nano ZnO was measured with high precision adiabatic low-temperature calorimeter in temperature range from 83 K to 350 K. The relationship of C_p with temperature T was established as:

$$C_p = -3.249 + 0.2400T - 3.413 \times 10^{-4}T^2 + 4.485 \times 10^{-7}T^3.$$

The thermodynamic functions of the nano ZnO, relative to the standard temperature of 298.15 K, were derived based on the heat capacity data through thermodynamic relationship. The measured C_p values were compared with those of coarse crystal and 18 nm ZnO powders cited from literature and the difference between the C_p curves was analyzed.

Keywords: Nano ZnO, Low-temperature heat capacity, Thermodynamic functions

Received; September 29 2004; Revised; November 23 2004. Correspondent; TAN, Zhi-Cheng (E-mail; tzc@dicp.ac.cn; Tel; 0411-84379199;

Fax; 0411-84685940). * The Project Supported by NSFC (20373072, 29773048)