



论文

电化学方法测定纳米材料的热力学函数

王路得^①, 黄在银^{①②*}, 范高超^①, 周泽广^①, 谭学才^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广西壮族自治区重点实验室, 南宁 530006

*通讯作者, E-mail: hzy@163.com

收稿日期: 2011-10-07; 接受日期: 2011-11-10

doi: 10.1360/032011-645

摘要 以纳米铜为例, 首次采用电化学方法获取纳米材料的热力学函数. 通过电化学沉积法制备了粒子尺寸约 80 nm 的纳米铜电极, 测定纳米铜与块体铜电极的电势差, 以块体铜的热力学函数值为参考标准, 根据纳米铜与块体铜的热力学关系式, 求得纳米铜的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准摩尔熵分别为 5.16 kJ mol^{-1} 、 $0.216 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $49.75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 同时, 求得纳米铜可逆电池反应的热效应为 $-4.95 \text{ kJ mol}^{-1}$.

关键词电化学
纳米铜
标准摩尔熵
标准摩尔生成焓
标准摩尔生成吉布斯自由能

1 引言

纳米科学技术是世界各国抢占的高科技领域, 可控合成特定性质的纳米材料一直是纳米材料科学家追求的目标; 采用何种科学方法获取纳米材料的热力学函数, 探索纳米材料热力学函数与尺度、形貌、结构、取向的关系及演变规律并给予理论诠释, 是纳米材料科学的理论建立与发展亟待解决的基本科学问题. 早在 2001 年 Hill 教授^[1]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. 在探索纳米热力学求算热力学函数时主要面临以下问题: 第一, 将纳米材料装入量热计时, 纳米材料由于表面效应不可避免地会吸附空气中的水分子及其他物质, 所测定的结果不是纯纳米材料的规定热力学函数. 第二, 通过热容获取纳米材料其他的热力学函数时, 不可避免地要对纳米材料施压以便导热, 由此造成纳米材料的原始状态破坏; 施压会导致纳米材料密度发生变化, 而低温比热容随着密度的降低而升高^[1], 因此, 测定的数值已不能代表原始态纳米材料的热力学函数; 第三, 不能相对于 0

K 建立模型研究不同尺寸、形貌、结构的纳米材料的热力学函数. 因此, 采用简单、可行的实验方法获取纳米材料热力学函数值已迫在眉睫.

纳米铜具有特殊的物理化学性质, 因而被广泛应用于电极材料、催化、磁流体、导电涂料等领域^[2], 尤其作为高档润滑油添加剂显示了广阔的应用前景^[3-8], 其制备方法、性质及应用引起国内外的广泛关注. 因此, 本文以纳米铜为例阐述电化学技术获取纳米材料热力学函数的方法.

本研究小组曾采用化学热力学的方法结合化学动力学的过渡状态理论, 运用热动力学原理获取纳米材料热力学函数^[9-12], 而本文采用的电化学方法获取纳米材料热力学函数, 实验结果更加精准, 同时有效地解决了以上热力学函数求算过程中出现的问题.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 上海展云化工有限公司),

H₂SO₄(A.R., 武汉青江化工股份有限公司).

Electrochemical workstation (Gaoss Union EC550, 武汉高仕睿联科技有限公司), 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL JSM-6700F).

2.2 实验过程

将铜电极用 0.05 μm 的α-Al₂O₃ 悬糊抛光至镜面, 在超声波清洗器中依次用无水乙醇及二次蒸馏水超声清洗, 将 100 μL 0.4 mmol L⁻¹ 的硫酸铜溶液加入到 10 mL 1 mmol L⁻¹ 硫酸溶液中作为电解液, 以铜电极为工作电极和对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在-1.00 V 的电位下沉积 60 s. 在二电极体系中测定开路电位, 运行 20 s.

3 结果与讨论

3.1 产物的表征

纳米铜电极的扫描电镜和能谱分析照片分别如图 1(a)和(b)所示. 由 SEM 图可知纳米铜高度集中地分布在铜电极表面且形貌一致, 纳米粒子尺寸约 80 nm, 满足构成纳米电极的条件. 能谱照片中未见其他元素的杂质峰, 纳米铜电极成分能谱分析结果表明晶体很纯.

3.2 热力学函数的计算

分别在 293.15、297.15、299.15、303.15、305.15 K 的温度下测定开路电位-时间曲线, 每个温度进行 5 次平行实验后取均值统计如表 1(每次测定均使用裸电极对实验结果进行校正).

表 1 电动势随温度变化数据

	T (K)				
	293.15	297.15	299.15	303.15	305.15
$E^\ominus$ (V) (10 ⁻³)	-0.72	-1.09	-1.25	-1.59	-1.76
σ_a (10 ⁻⁵)	6.3	4.9	5.6	5.2	4.7

表 2 拟合方程数据

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i>	残差平方和
数值	0.02452	-8.6×10 ⁻⁵	0.9993	3.6×10 ⁻¹⁰
标准误差	3.44×10 ⁻⁵	1.15×10 ⁻⁶		

(1) 电极反应:

负极: $\text{Cu(nano)} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$

正极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu(bulk)}$

电池净反应: $\text{Cu(nano)} \rightarrow \text{Cu(bulk)}$

(2) 作 $E^\ominus$ - T 曲线如图 2, 对该曲线进行拟合求方程 $E^\ominus = a + bT$ (数据见表 2).

求得拟合方程 $E^\ominus = 0.02452 - 8.6 \times 10^{-5} T$

对拟合方程求导: $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p = -8.6 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$.

3.2.1 纳米铜的标准摩尔熵

$$\Delta S_m^\ominus = S_{m,\text{Cu(bulk)}}^\ominus - S_{m,\text{Cu(nano)}}^\ominus = zF \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p$$

$$33.15 - S_{m,\text{Cu(nano)}}^\ominus = 2 \times 96485 \times (-8.6 \times 10^{-5})$$

$$S_{m,\text{Cu(nano)}}^\ominus = 49.75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(查表得 $S_{m,\text{Cu(bulk)}}^\ominus = 33.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [13])

其中, $S_{m,\text{Cu(bulk)}}^\ominus$: 块体铜的标准摩尔熵; $S_{m,\text{Cu(nano)}}^\ominus$: 纳

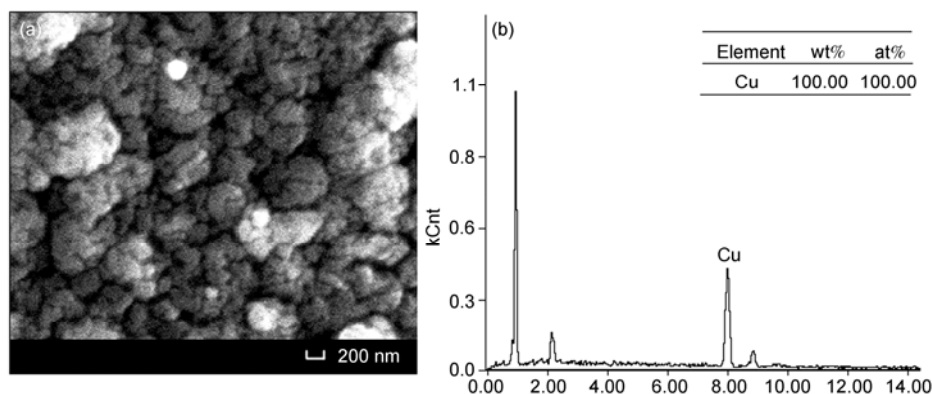


图 1 (a)纳米铜的 SEM 照片; (b)EDAX 图谱

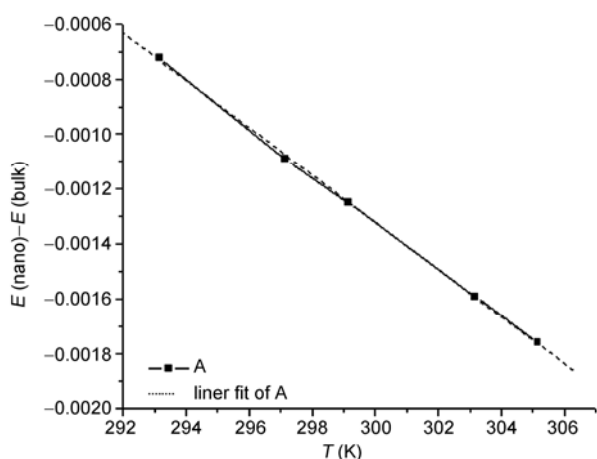


图2 电动势随温度变化曲线

米铜的标准摩尔熵; F : Faraday 常数.

由实验结果可知 $S_{m,Cu(nano)}^{\ominus} > S_{m,Cu(bulk)}^{\ominus}$, 这是由于粒子尺寸减小至纳米尺度时, 纳米晶体中存在大量的内界面, 包括晶界、相界和畴界等, 界面原子所占的百分数增加, 此时存在大量不规则原子^[14], 表面活性原子数量剧增, 混乱度增大, 致使熵值增加, 即熵值发生改变是由纳米材料自身特殊结构引起的.

3.2.2 可逆电池的热效应

$$\begin{aligned} Q_R &= T\Delta_r S_m^{\ominus} = zFT \left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T} \right)_P \\ &= 2 \times 96485 \times 298.15 \times (-8.6 \times 10^{-5}) \\ &= -4.95 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

等温条件下, 电池可逆放电, 反应的热效应即为可逆热效应. 由实验结果显示 $Q_R < 0$, 即电池恒温恒压可逆放电是放热反应. 纳米铜比块体铜能量高, 不稳定, 在进行原电池反应后, 纳米铜的表面原子回到本体继而释放能量显示出放热效应.

3.2.3 纳米铜的标准摩尔生成吉布斯自由能

$$\begin{aligned} (\Delta_r G)_{T,P} &= W_{f,\max} = -zE^{\ominus}F = \Delta_f G_{m,Cu(bulk)}^{\ominus} - \Delta_f G_{m,Cu(nano)}^{\ominus} \\ &= -2 \times 0.00112 \times 96485 = -\Delta_f G_{m,Cu(nano)}^{\ominus} \\ \Delta_f G_{m,Cu(nano)}^{\ominus} &= 0.216 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(查表得 $\Delta_f G_{m,Cu(bulk)}^{\ominus} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ [13])

其中, $\Delta_f G_{m,Cu(bulk)}^{\ominus}$: 块体铜的标准摩尔生成吉布斯自

由能; $\Delta_f G_{m,Cu(nano)}^{\ominus}$: 纳米铜的标准摩尔生成吉布斯自由能.

实验结果显示 $\Delta_f G_{m,Cu(nano)}^{\ominus} > \Delta_f G_{m,Cu(bulk)}^{\ominus}$, 首先, 说明纳米铜活性高不稳定, 可自发生长至块体铜; 其次, 纳米铜在生长过程中需将本体的原子移动至表面, 而使纳米材料具有极高的比表面积, 此过程增加的表面积能即为表面吉布斯自由能; 再次, 当体系为封闭体系时, 在等温等压可逆的相同过程中, 纳米铜所做的非体积功要大于块体铜; 最后, 当发生化学反应时, 纳米铜比块体铜更易发生反应.

3.2.4 纳米铜的标准摩尔生成焓

$$\begin{aligned} (\Delta_r G)_{T,P} &= W_{f,\max} = -zE^{\ominus}F = \Delta H - T\Delta S^{\ominus} \\ &= -2 \times 0.00112 \times 96485 \\ &= \Delta_f H_{m(bulk)}^{\ominus} - \Delta_f H_{m(nano)}^{\ominus} - 298.15 \\ &\quad \times 2 \times 96485 \times (-8.6 \times 10^{-5}) \\ \Delta_f H_{m,Cu(nano)}^{\ominus} &= 5.16 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(查表得 $\Delta_f H_{m,Cu(bulk)}^{\ominus} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ [13])

其中, $\Delta_f H_{m,Cu(bulk)}^{\ominus}$: 块体铜的标准摩尔生成焓;

$\Delta_f H_{m,Cu(nano)}^{\ominus}$: 纳米铜的标准摩尔生成焓.

由实验结果可知 $\Delta_f H_{m,Cu(nano)}^{\ominus} > \Delta_f H_{m,Cu(bulk)}^{\ominus}$, 表明当稳定单质铜生成纳米铜时, 反应将吸收热量. 在本实验中, 纳米铜经可逆电池反应转变为块体铜, 释放能量, 这部分能量除了以可逆电池热效应的形式散失外, 另一部分能量用于材料表面原子与本体原子在转化过程中的重新排布. 纳米材料的表面效应导致表面能增加, 处于不稳定状态的原子数大大超过块体材料, 因此纳米铜的标准摩尔生成焓要大于块体铜.

4 结论

仅需在不同温度下测定纳米铜与块体铜电极的电势差即可获得纳米铜的标准摩尔熵、生成焓、生成吉布斯自由能, 同时又可获得由两种材料组成的可逆电池的热效应. 纳米材料自身的特殊性质决定了纳米铜与块体铜各项热力学函数存在差异, 表面效应致使内界面原子的混乱度剧增, 熵值增加; 由表面效应引起的高表面能使焓值增加; 生成吉布斯自由能增加再次证明纳米铜不稳定可自发生成块体铜,

在发生化学反应时纳米铜更活跃. 电化学方法测定纳米材料的热力学函数, 有效地解决了通过测定热容获取纳米材料热力学函数时无法克服的难题, 该

方法为研究不同尺寸、形貌、结构、取向的金属纳米规定热力学函数, 丰富纳米材料的科学内涵, 为纳米热力学的建立和发展及应用提供科学的实验依据.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20963001), 广西自然科学基金(0832078, 0991085)资助, 特此感谢.

参考文献

- 1 Hill TL. A different approach to nanothermodynamics. *Nano Lett*, 2001, 1: 273–275
- 2 Zhang HL, Lei HL, Tang YJ, Luo JS, Li K, Deng XC. Thermal capacity of nanocrystalline copper at low temperatures. *Chin Phys Soc*, 2010, 59: 471–475
- 3 Lewis LN. Chemical catalysis by colloids and clusters. *Chem Revs*, 1993, 93: 2693–2730
- 4 Yu HL, Xu Y, Shi PJ, Bu BS, Wang XL, Liu Q. Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2008, 18: 636–641
- 5 Wang XL, Xu BS, Xu Y, Yu HL, Shi PJ, Liu Q. Preparation of nano-copper as lubrication oil additive. *J Cent South Univ T*, 2005, 12: 203–206
- 6 Choi Y, Lee C, Hwang Y, Park M, lee J. Tribological behavior of copper nanoparticles as additives in oil. *Curr Appl Phys*, 2009, 9: 124–127
- 7 Tarasov S, Kolubaev A, Belyaev S, Lerner M, Tepper F. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil. *Wear*, 2002, 252: 63–69
- 8 Rao RS, Walters AB, Vannice MA. Influence of crystallite size on acetone hydrogenation over copper catalysts. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2086–2092
- 9 Fan GC, Huang ZY, Ma YJ, Jiang JY, Li YF, Tan XC. Thermodynamic functions of tetrapod-shaped ZnO nanostructures. *Sci China Chem*, 2011, 41: 1477–1481
- 10 Fan GC, Huang ZY, Sun L, Jiang JY, Li YF. Thermodynamic functions of the grain-like ZnO nanostructures. *Mater Lett*, 2011, 65: 2783–2785
- 11 Fan GC, Huang ZY, Jiang JY, Jiang JY, Li YF, Sun L. Preparation and standard molar formation enthalpy of weed-like ZnO nanostructures. *Chem J Chin Univ*, 2011, 32: 1016–1018
- 12 Fan GC, Chen J, Huang ZY, Jiang JY, Li YF. Standard molar formation enthalpy for nano zinc oxide. *Chin J Inorg Chem*, 2011, 27: 1513–1516
- 13 Dean JA. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1998: 6. 1029
- 14 Jiang JY, Huang ZY, Mi Y, Li YF, Yuan AQ. Development and prospects for thermodynamics of nanomaterials. *Proc Chem*, 2010: 1058–1067

Determination of thermodynamic functions for nano-materials via the electrochemical method

WANG LuDe¹, HUANG ZaiYin^{1,2*}, FAN GaoChao¹, ZHOU ZeGuang¹, TAN XueCai¹

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

² Key Laboratory of Development and Application of Forestry Chemicals in Guangxi, Guangxi Zhuang Autonomous region, Nanning 530006, China

* Corresponding author (email: hzy@163.com)

Abstract: Take nano-copper for an example, the electrochemical method is firstly used to obtain the thermodynamic functions of nano-materials. The nano-copper electrode, particle size of about 80 nm, is prepared by electrochemical deposition. Determine the potential difference between nano-copper and bulk-copper, and take the known value of thermodynamic functions of bulk-copper as reference standard, depending on the thermodynamic relations of nano and bulk-copper, it can simply get the standard molar enthalpy of formation, standard molar Gibbs free energy and standard molar entropy, which is 5.16 kJ mol^{-1} 、 $0.216 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $49.75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ respectively, meanwhile, the heating effect of reversible cell for nano-copper is $-4.95 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Keywords: electrochemistry, nano-copper, standard molar entropy of formation, standard molar enthalpy of formation, standard molar Gibbs free energy of formation