

# 钼酸钙纳米饼的热力学性质

马昭<sup>①</sup>, 范高超<sup>①②\*</sup>, 王路得<sup>①</sup>, 黄在银<sup>①②\*</sup><sup>①</sup> 广西民族大学化学化工学院, 南宁 530006;<sup>②</sup> 广西林产化学与工程重点实验室, 南宁 530006

\* 联系人, E-mail: chao320@126.com; huangzaiyin@163.com

2013-08-26 收稿, 2013-10-16 接受

国家自然科学基金(20963001, 21273050)和广西研究生教育创新计划(YCSW2012065)资助

**摘要** 采用反相微乳液法在室温条件下制备了尺寸、形貌高度均一的钼酸钙( $\text{CaMoO}_4$ )纳米饼, 并运用 X 射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对其组成、结构和形貌进行了表征. 利用原位微量热技术研究了所得产物与盐酸反应过程的热动力学; 基于热力学势函数法设计热化学循环, 并结合化学反应的过渡状态理论求算了 298.15 K 下产物的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成 Gibbs 自由能及标准摩尔熵; 基于纳米材料与对应块体材料热力学性质的本质差异, 获得了产物的表面热力学性质如比表面焓、比表面焓与比表面 Gibbs 自由能.

## 关键词

$\text{CaMoO}_4$   
热力学性质  
热力学势函数法  
微量热技术  
表面热力学

近 20 年, 纳米材料的特殊性质引起了科研工作者的极大兴趣和广泛关注, 纳米材料的实际应用依赖于制备技术的发展与完善以及人们对其结构、性能的深入认识与理解. 迄今为止, 人们对于纳米材料的控制合成及其在光学<sup>[1-4]</sup>、磁学<sup>[5,6]</sup>、电学<sup>[7-9]</sup>、催化<sup>[10-12]</sup>等方面的应用已进行了广泛而深入的研究, 但有关纳米材料热力学性质的研究开展较少且有待深入, 特别是纳米材料的整体热力学性质和表面热力学性质的尺寸、形貌、结构效应的测定方法和理论模型仍然是纳米材料研究领域亟待解决的难题. 热力学性质数据在物理、化学、材料等领域是不可或缺的基础参数, 它能为材料合成工艺的改进、能源的合理利用、理论研究和应用等提供科学依据. 纳米材料的量子尺寸效应和表面效应决定了其诸多物理化学特性, 因此纳米材料表面热力学性质已成为当今纳米材料科学研究领域的热点和前沿课题.

当材料粒径减小到纳米尺寸, 其比表面积急剧增大, 这种效应使纳米材料的热力学性质与其相应的块体材料的热力学性质之间产生显著差异. 材料的表面热力学性质参数是非常重要的物理量, 常规

块体材料表面热力学性质的测定较为困难, 纳米材料的表面热力学性质的测定则更困难, 至今尚无公认的科学方法来测定纳米材料的比表面 Gibbs 自由能、比表面焓和比表面熵等热力学性质. 本课题组前期工作已经研究了  $\text{ZnO}$ <sup>[13]</sup>,  $\text{CdMoO}_4$ <sup>[14]</sup>,  $\text{BaMoO}_4$ <sup>[15]</sup> 和  $\text{Cu}$ <sup>[16]</sup> 等微/纳米材料的整体热力学性质如标准摩尔生成焓、标准摩尔生成 Gibbs 自由能以及标准摩尔熵. 本文采用室温反相微乳液法制备了  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼 ( $\text{CaMoO}_4(\text{nano})$ ), 通过设计热化学循环, 结合过渡态理论与热动力学理论, 利用原位微量热技术成功获取了该纳米材料与  $\text{HCl}$  反应的热力学参数和动力学参数, 通过分析纳米材料与块体材料比表面积的差别, 进一步获取了所得产物的整体热力学性质和表面热力学性质.

## 1 实验

(i) 试剂与仪器.  $\text{CaMoO}_4$ (AR, 纯度大于 99.9%, 阿法埃莎化学有限公司),  $\text{HCl}$ (AR, 成都市科龙化工试剂厂), 钼酸钠(AR, 天津市天大化工实验厂), 无水氯化钙(AR, 天津市博迪化工有限公司), Triton

**引用格式:** 马昭, 范高超, 王路得, 等. 钼酸钙纳米饼的热力学性质. 科学通报, 2013, 58: 3398-3402

Ma Z, Fan G C, Wang L D, et al. Thermodynamic properties of  $\text{CaMoO}_4$  nanocakes (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3398-3402. doi: 10.1360/972013-877

X-100(CP, 西陇化工股份有限公司), 正辛醇(AR, 成都市科龙化工试剂厂), 环己烷(AR, 成都市科龙化工试剂厂); 微量热计(RD496-CK 2000 型, 绵阳中物热分析仪器有限公司), X 射线衍射仪(XRD, Philips PW 1710, Cu K $\alpha$ 射线,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , 荷兰飞利浦公司), 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL JSM-6700F, 日本电子株式会社), 麦克全自动比表面及微孔物理吸附分析仪(ASAP2020M, 美国麦克仪器公司)。

(ii) CaMoO<sub>4</sub> 纳米饼的制备. 采用 TritonX-100/正辛醇/环己烷作为油相体系, TritonX-100, 正辛醇和环己烷体积比为 3:2:8, 分别制备水相为钼酸钠(0.64 mol L<sup>-1</sup>, 1.67 mL)和氯化钙(0.08 mol L<sup>-1</sup>, 1.67 mL)的 2 种微乳液, 室温下将上述 2 种微乳液混合, 搅拌 30 min 后, 静置 48 h, 所得白色产物经丙酮、去离子水和无水乙醇多次洗涤、离心后, 在 60℃ 真空干燥。

(iii) 微量热实验. 微量热实验在 RD496-CK2000 型微量热计上进行, 采用液固分开装置的捅破式反应器, 将 CaMoO<sub>4</sub> 固体置于外管, 将 1.0 mL, 0.36 mol L<sup>-1</sup> 的 HCl 置于内管, 设置相应参数, 待反应达到热平衡后, 推动快门线使内管和外管反应物混合并发生化学反应。

(iv) 热化学循环. 依据热力学势函数法<sup>[17]</sup>, 设计如图 1 所示的热化学循环, 以获取 CaMoO<sub>4</sub> 纳米饼和块体 CaMoO<sub>4</sub>(bulk)之间的热力学性质的关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征

图 2(a)和(b)分别是所制备产物的 XRD 图和 SEM 照片

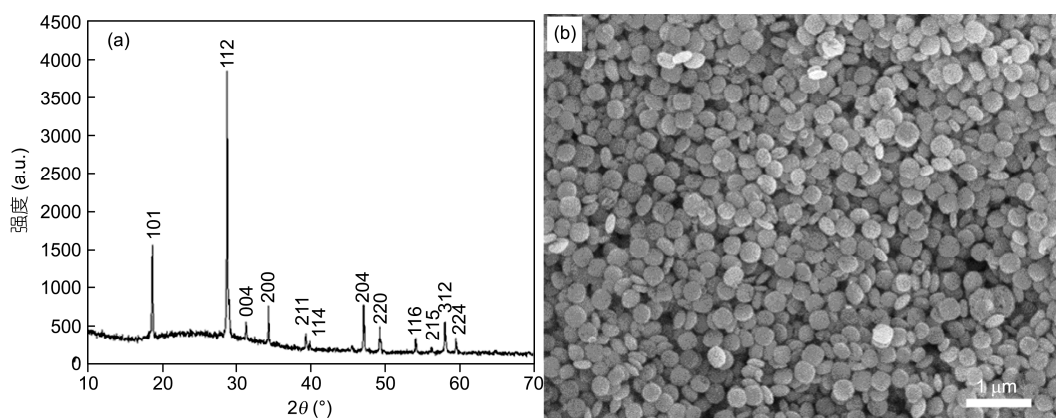


图 2 所制备产物的(a) XRD 图谱及(b) SEM 照片

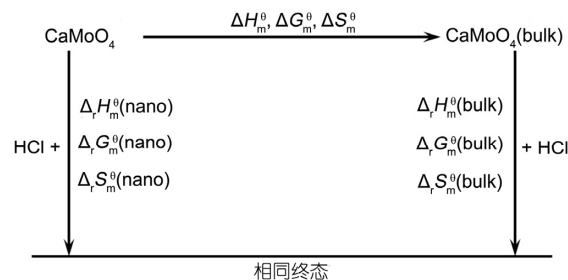


图 1 CaMoO<sub>4</sub> 纳米饼反应体系与块体 CaMoO<sub>4</sub> 反应体系之间的热化学循环示意图

图, 从图 2(a)中可以看到产物的各晶面衍射峰位置与白钨矿结构四方晶系 CaMoO<sub>4</sub> 标准谱图(JCPDS No. 29-0351)相一致, 其晶胞参数为  $a=5.19 \text{ \AA}$ ,  $c=11.25 \text{ \AA}$ . XRD 谱图中产物的衍射峰尖锐、衍射强度较高且未见任何杂质峰, 说明产物的结晶性较好, 晶型单一且较为纯净. 由图 2(b)可知产物的形貌为圆饼状, 样品的尺寸、形貌分布高度均一, 其平均直径约 300 nm, 厚度约 60 nm。

### 2.2 CaMoO<sub>4</sub> 纳米饼的反应热动力学

将所制备的 CaMoO<sub>4</sub> 纳米饼与 HCl 溶液反应, RD496-CK2000 型微量热计实时记录反应体系热电动势随反应进程的变化. 由文献[18]可知, 等温等压下不可逆反应的热动力学方程为

$$\ln \left[ \frac{1}{H_\infty} \frac{dH_i}{dt} \right] = \ln k + n \ln \left[ 1 - \frac{H_i}{H_\infty} \right], \quad (1)$$

$$\ln k = \ln A - \left[ \frac{E}{RT} \right], \quad (2)$$

$$\Delta G_\mp^\ominus = RT \ln \left[ \frac{RT}{N_A h k} \right], \quad (3)$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S_{\ddagger}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{\ddagger}^{\circ}}{RT}, \quad (4)$$

式中,  $k$  是反应速率常数,  $H_{\infty}$  是整个反应过程的焓变,  $dH_i/dt$  是热焓变化率,  $n$  是反应级数,  $H_i$  是反应经历时间  $t$  时的焓变,  $A$  是指前因子,  $E$  是反应的表观活化能,  $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$  是活化 Gibbs 自由能,  $\Delta H_{\ddagger}^{\circ}$  是活化焓,  $\Delta S_{\ddagger}^{\circ}$  是活化熵,  $N_A$  是阿伏伽德罗常数,  $k_B$  是波尔兹曼常数,  $h$  是普朗克常数,  $R$  是摩尔气体常数. 用最小二乘法回归反应的热力学数据, 可由式(1)求出反应速率常数和由不同温度下的速率常数; 经 Arrhenius 方程(2)可求出反应的表观活化能和指前因子; 由式(3)和(4)可分别求出活化 Gibbs 自由能、活化焓和活化熵. 不同温度下  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼与  $\text{HCl}$  反应的热力学参数如表 1 所示.

由表 1 可知, 在所研究的温度范围内,  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼反应体系的表观活化能为  $71.589 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 反应的摩尔活化焓为  $65.087 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 摩尔活化熵为  $-80.282 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . 随着反应温度的升高, 反应的活化 Gibbs 自由能和反应速率均逐渐增大.

表 1  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼与  $\text{HCl}$  反应的热力学参数

$T(\text{K})$	$\ln k$	$\Delta G_{\ddagger}^{\circ} (\text{kJ mol}^{-1})$	$E(\text{kJ mol}^{-1})$	$A(\text{s}^{-1})$	$\Delta H_{\ddagger}^{\circ} (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S_{\ddagger}^{\circ} (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
298.15	-6.563	89.293				
303.15	-6.028	89.482				
308.15	-5.612	89.934	71.589	$5.037 \times 10^9$	65.087	-80.282
313.15	-5.108	90.124				
318.15	-4.739	90.630				

表 2  $\text{CaMoO}_4$  纳米反应体系及其对应块体反应体系的标准摩尔反应焓变与反应速率常数<sup>a)</sup>

反应体系	序号	$m(\text{mg})$	$Q(\text{mJ})$	$\Delta_r H_m^{\circ} (\text{kJ mol}^{-1})$	$\ln k$
纳米 $\text{CaMoO}_4$	1	5.167	-1273.75	-49.308	-6.659
	2	5.157	-1270.66	-49.284	-6.647
	3	5.171	-1274.91	-49.315	-6.665
	4	5.163	-1272.42	-49.295	-6.654
	5	5.156	-1270.34	-49.280	-6.641
平均值				-49.296	-6.653
块体 $\text{CaMoO}_4$	1	5.109	-756.75	-29.627	-6.913
	2	5.114	-757.61	-29.632	-6.919
	3	5.089	-753.38	-29.611	-6.887
	4	5.094	-754.27	-29.617	-6.895
	5	5.099	-755.43	-29.622	-6.901
平均值				-29.621	-6.903

a)  $m$  是反应物的质量,  $Q$  是反应过程产生的热量

### 2.3 整体热力学函数的计算

由本课题组前期工作<sup>[19]</sup>可知, 纳米  $\text{CaMoO}_4$  和块体  $\text{CaMoO}_4$  之间的热力学函数关系如下:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^{\circ} (\text{CaMoO}_4, \text{ nano}) \\ = \Delta_f H_m^{\circ} (\text{CaMoO}_4, \text{ bulk}) + \Delta_f H_m^{\circ} (\text{bulk}) - \Delta_f H_m^{\circ} (\text{nano}), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^{\circ} (\text{CaMoO}_4, \text{ nano}) \\ = \Delta_f G_m^{\circ} (\text{CaMoO}_4, \text{ bulk}) - RT (\ln k_{\text{bulk}} - \ln k_{\text{nano}}), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} S_m^{\circ} (\text{CaMoO}_4, \text{ nano}) \\ = S_m^{\circ} (\text{CaMoO}_4, \text{ bulk}) - \left[ \Delta_f H_m^{\circ} (\text{nano}) - \Delta_f H_m^{\circ} (\text{bulk}) \right] / T \\ + R (\ln k_{\text{bulk}} - \ln k_{\text{nano}}). \end{aligned} \quad (7)$$

式中,  $\Delta_f H_m^{\circ}$ ,  $\Delta_f G_m^{\circ}$  和  $S_m^{\circ}$  分别为  $\text{CaMoO}_4$  的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成 Gibbs 自由能、标准摩尔熵;  $\Delta_r H_m^{\circ}$  为  $\text{CaMoO}_4$  反应体系的标准摩尔反应焓变.

在 298.15 K 及标准压力下,  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼和块体  $\text{CaMoO}_4$  分别与 1.0 mL,  $0.36 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HCl}$  反应, 通过微量热计实时记录反应体系热量变化. 各反应体系的焓变和速率常数如表 2 所示.

依据文献[20], 298.15 K 下块体  $\text{CaMoO}_4$  的标准摩尔生成焓为  $-1541.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 标准摩尔生成 Gibbs 自由能为  $-1434.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 标准摩尔熵为  $122.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . 结合式(5)~(7)可得  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼在 298.15 K 下的标准摩尔生成焓为  $-1521.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 标准摩尔生成 Gibbs 自由能为  $-1433.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 标准摩尔熵为  $185.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

## 2.4 表面热力学函数的计算

由于块体材料的表面原子数比例非常小, 对材料整体的热力学性质的影响可以忽略不计. 但随着材料的尺寸减小到纳米级, 表面原子数比例急剧增加, 其对材料热力学性质的影响则不可忽略, 甚至起着决定性作用. 将纳米材料分为表面相和体相 2 部分, 则其热力学性质亦分为表面热力学和体相热力学 2 部分. 块体材料热力学性质与纳米材料体相热力学性质相同, 等质量的块体材料和纳米材料之间热力学性质的差别仅在于表面热力学性质, 而纳米材料的比表面积远大于块体材料的比表面积, 多出的部分则正好对应于纳米材料的表面热力学性质, 因此  $\text{CaMoO}_4$  纳米材料的比表面焓  $H^S$ , 比表面熵  $S^S$ , 比表面 Gibbs 自由能  $G^S$  分别表示如下:

$$H^S = \frac{\Delta_f H_m^\theta(\text{CaMoO}_4, \text{nano}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{CaMoO}_4, \text{bulk})}{M \times (A_{\text{nano}} - A_{\text{bulk}})}, \quad (8)$$

$$S^S = \frac{S_m^\theta(\text{CaMoO}_4, \text{nano}) - S_m^\theta(\text{CaMoO}_4, \text{bulk})}{M \times (A_{\text{nano}} - A_{\text{bulk}})}, \quad (9)$$

$$G^S = \frac{\Delta_f G_m^\theta(\text{CaMoO}_4, \text{nano}) - \Delta_f G_m^\theta(\text{CaMoO}_4, \text{bulk})}{M \times (A_{\text{nano}} - A_{\text{bulk}})}, \quad (10)$$

式中,  $M$  为  $\text{CaMoO}_4$  的相对分子质量,  $A_{\text{nano}}$  和  $A_{\text{bulk}}$  分别对应纳米  $\text{CaMoO}_4$  和块体  $\text{CaMoO}_4$  的 BET 比表面积,  $A_{\text{nano}}=19.6404 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $A_{\text{bulk}}=0.2226 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . 经计算可得, 所制备的  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼的比表面焓为  $5.1 \text{ J m}^{-2}$ , 比表面熵为  $0.016 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , 比表面 Gibbs 自由能为  $0.20 \text{ J m}^{-2}$ .

## 3 结论

采用室温反相微乳液法制备了形貌、尺寸高度均一的  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼, 并对其组成、结构、形貌进行了表征. 利用原位微量热技术研究了所制备的  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼与  $\text{HCl}$  溶液反应的热动力学过程, 并获得了反应的速率常数、表观活化能、摩尔活化 Gibbs 自由能、摩尔活化焓、摩尔活化熵. 基于热力学势函数法, 建立了纳米  $\text{CaMoO}_4$  与块体  $\text{CaMoO}_4$  热力学性质之间的联系, 求得了所制备的  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼在 298.15 K 时的标准摩尔生成焓为  $-1521.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 标准摩尔熵为  $185.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 标准摩尔生成 Gibbs 自由能为  $-1433.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . 基于纳米材料与对应块体材料热力学性质的本质差异, 成功获得了  $\text{CaMoO}_4$  纳米饼的比表面焓为  $5.1 \text{ J m}^{-2}$ , 比表面熵为  $0.016 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  和比表面 Gibbs 自由能为  $0.20 \text{ J m}^{-2}$ . 本研究为纳米材料整体热力学和比表面热力学参数的测定提供了一种有效而普适的方法.

## 参考文献

- 1 Chen X B, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, 331: 746–749
- 2 Ye J, Dorpe P V, Roy W V, et al. Fabrication and optical properties of gold semishells. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 3110–3115
- 3 Xu Y, Al-Salim N, Hodgkiss J M, et al. Solution synthesis and optical properties of SnTe nanocrystals. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 2721–2723
- 4 Yang M, Yin G, Huang Z, et al. Preparation and optical properties of biomimic hierarchical ZnO column arrays. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 707–714
- 5 Tang N, Wen J, Zhang Y, et al. Helical carbon nanotubes: Catalytic particle size-dependent growth and magnetic properties. *ACS Nano*, 2010, 4: 241–250
- 6 Wang H, Chen Q W, Sun Y B, et al. Synthesis of necklace-like magnetic nanorings. *Langmuir*, 2010, 26: 5957–5962
- 7 Ting B P, Zhang J, Khan M, et al. The solid-state Ag/AgCl process as a highly sensitive detection mechanism for an electrochemical immunosensor. *Chem Commun*, 2009, 6231–6233
- 8 Wiley B J, Wang Z, Wei J, et al. Synthesis and electrical characterization of silver nanobeams. *Nano Lett*, 2006, 6: 2273–2278
- 9 Ju S A, Kim K, Kim J H, et al. Graphene-wrapped hybrid spheres of electrical conductivity. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 2904–2911

- 10 Yan M, Jin T, Yoshifumi I, et al. Nanoporous gold catalyst for highly selective semihydrogenation of alkynes: Remarkable effect of amine additives. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17536–17542
- 11 Yu D, Qian J, Xue N, et al. Mesoporous nanotubes of iron phosphate: Synthesis, characterization, and catalytic property. *Langmuir*, 2007, 23: 382–386
- 12 Hu L, Peng Q, Li Y. Selective synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16136–16137
- 13 范高超, 黄在银, 陈洁, 等. 尺寸效应对氧化锌微/纳米体系热力学性质的影响. *化学学报*, 2012, 70: 938–942
- 14 王腾辉, 王路得, 郭云霄, 等. 八面体纳米钼酸镉的标准摩尔生成焓及其粒度效应. *科学通报*, 2013, 58: 1321–1325
- 15 王路得, 王腾辉, 郭云霄, 等. 八面体钼酸钡的制备及标准摩尔生成焓的测定. *化学学报*, 2011, 21: 2637–2640
- 16 王路得, 黄在银, 范高超, 等. 电化学方法测定纳米材料的热力学函数. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 47–51
- 17 高执棣. *化学热力学基础*. 北京: 北京大学出版社, 2006. 373–374
- 18 高胜利, 陈三平, 胡荣祖, 等. 化学反应的热力学方程及其应用. *无机化学学报*, 2002, 18: 362–366
- 19 范高超, 黄在银, 马玉洁, 等. 四针状纳米氧化锌的热力学函数. *中国科学: 化学*, 2011, 41: 1477–1481
- 20 Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1998

## Thermodynamic properties of $\text{CaMoO}_4$ nanocakes

MA Zhao<sup>1</sup>, FAN GaoChao<sup>1,2</sup>, WANG LuDe<sup>1</sup> & HUANG ZaiYin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

<sup>2</sup> Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Nanning 530006, China

$\text{CaMoO}_4$  nanocakes with highly uniform size and morphology were prepared by reverse-microemulsion at room temperature, and were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The thermokinetic properties of the reaction system consisted of  $\text{CaMoO}_4$  and HCl were investigated via employing *in-situ* microcalorimetry. Combined thermochemical cycle with transition state theory, standard molar enthalpy of formation, standard molar Gibbs free energy of formation and standard molar entropy at 298.15 K for the prepared  $\text{CaMoO}_4$  nanocakes were gained. On the basis of the essential difference between thermodynamic properties of nanomaterial and its bulk material, surface thermodynamic properties of the products such as specific surface enthalpy, specific surface entropy and specific surface Gibbs free energy were successfully acquired.

**$\text{CaMoO}_4$ , thermodynamic properties, thermodynamic potential function method, microcalorimetry, surface thermodynamics**

doi: 10.1360/972013-877