

# 八面体纳米钼酸镉的标准摩尔生成焓及其粒度效应

王腾辉, 王路得, 郭云霄, 李艳芬, 范高超, 黄在银\*

广西民族大学化学化工学院, 广西林产化学与工程重点实验室, 南宁 530006

\* 联系人, E-mail: huangzaiyin@163.com

2012-10-17 收稿, 2012-12-06 接受

国家自然科学基金(20963001, 21273050)和广西自然科学基金(0991001z)资助

**摘要** 室温条件下, 通过简便的反相微乳液法成功地合成了形貌规则、尺寸分布均匀的八面体纳米钼酸镉( $\text{CdMoO}_4$ )。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)以及透射电子显微镜(TEM)对产物的组成、结构及形貌进行表征。根据热力学势函数法原理设计了热化学循环, 建立了八面体纳米  $\text{CdMoO}_4$  与块体  $\text{CdMoO}_4$  标准摩尔生成焓的关系, 并结合微量热技术获得了 298.15 K 下所合成的八面体纳米  $\text{CdMoO}_4$  的标准摩尔生成焓。

## 关键词

纳米钼酸镉  
标准摩尔生成焓  
粒度效应  
热力学势函数法  
微量热技术

金属钼酸盐作为一类重要的功能材料, 由于其独特的晶体结构和物化性质而在众多领域中都具有广泛的应用潜力, 如光致发光<sup>[1,2]</sup>、光学纤维<sup>[3,4]</sup>、催化剂<sup>[5]</sup>、湿敏器件<sup>[6]</sup>、闪烁材料<sup>[7]</sup>和磁性材料<sup>[8]</sup>等。因此有关金属钼酸盐的制备技术和应用, 已经引起了人们强烈的兴趣。近年来, 许多科学工作者在金属钼酸盐的合成方面进行了大量的研究<sup>[9-16]</sup>, 但目前有关钼酸镉( $\text{CdMoO}_4$ )的报道还是相对较少。

迄今为止, 关于  $\text{CdMoO}_4$  制备方面的研究逐年增多, 而相对应的性质研究却略显不足, 对  $\text{CdMoO}_4$  热力学性质的研究则更少。热力学性质是物质材料的固有性质, 在科学研究和工业应用中起着举足轻重的作用。2000年, Hill 教授最早涉足纳米热力学领域, 他提出的“纳米热力学”理论为纳米材料的热力学性质研究奠定了基础<sup>[17-19]</sup>。然而, 纳米材料的热力学理论体系并没有完全成型, 尤其是在熵、焓、吉布斯自由能等规定热力学函数方面的研究还十分欠缺。因此, 探究纳米材料的规定热力学函数与尺度、形貌之间的关系及演变规律, 建立不同尺寸、形貌、结构纳米材料的基础热力学数据标准并且通过实验方法获得纳米材料的规定热力学函数值等课题, 已经成

为“纳米材料热力学”研究的前沿。

作为金属钼酸盐纳米材料热力学数据研究的一部分, 本文利用微量热技术设计了一种新颖的测定八面体纳米  $\text{CdMoO}_4$  标准摩尔生成焓的方法, 首次将已知的块体  $\text{CdMoO}_4$  的标准摩尔生成焓作为参考标准, 建立了八面体纳米  $\text{CdMoO}_4$  与块体  $\text{CdMoO}_4$  标准摩尔生成焓之间的关系, 进而获得了八面体纳米  $\text{CdMoO}_4$  的标准摩尔生成焓。

## 1 实验

(i) 试剂与仪器。钼酸钠( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 天津市天大化工实验厂), 硝酸镉( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心), 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $0.26 \text{ mol L}^{-1}$ ), 曲拉通 X-100(OP, 化学纯, 西陇化工股份有限公司), 正辛醇( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ , 分析纯, 西陇化工股份有限公司), 环己烷( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 分析纯, 西陇化工股份有限公司)。

微量热计(RD496-CK2000, 绵阳中物热分析仪器有限公司), Optima 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国 Perkin Elmer 仪器公司), X 射线衍射仪(XRD, Philips PW 1710,  $\text{Cu K}\alpha$  射线,  $\lambda =$

**引用格式:** 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

**英文版见:** Wang T H, Wang L D, Guo Y X, et al. The standard molar enthalpy of formation of uniform  $\text{CdMoO}_4$  nano-octahedra. Chin Sci Bull, 2013, 58, doi: 10.1007/s11434-013-5689-2

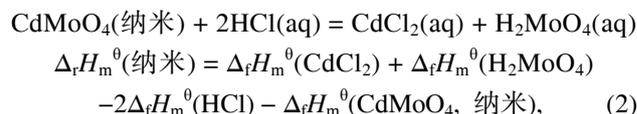
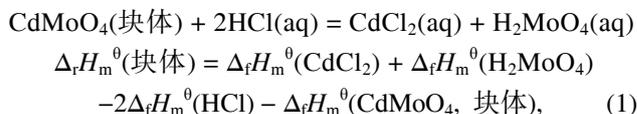
1.5406 Å), 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL JSM-6700F, 日本电子株式会社), 高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-2010, 200 kV, 日本电子株式会社).

(ii) 微乳液合成. 微乳液体系的含水量( $\omega$ )在本实验中对 CdMoO<sub>4</sub> 纳米八面体的形成起到了决定性的作用. 在微乳液体系中, 水溶液通过表面活性剂而分散于油相中, 体系中的含水量  $\omega$  以水(W)与表面活性剂(S)的相对含量来表示, 即微乳液中水与表面活性剂的物质的量之比  $\omega = [n_w]/[n_s]$ . 取非离子表面活性剂 TritonX-100, 助表面活性剂正辛醇和油相环己烷按质量比 1.3:1:3.7 的比例混合于 50 mL 烧杯中, 室温磁力搅拌 5 min 后得到透明的混合液, 然后将 1.20 mL 0.1 mol L<sup>-1</sup> Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液在磁力搅拌条件下逐滴滴入上述混合液中, 继续搅拌 30 min 使之成为澄清透明的均相, 制得  $\omega = 20$  的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 微乳液; 按同样的方法, 以相同浓度和体积的 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 水溶液代替 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液, 得到  $\omega = 20$  的 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 微乳液. 不同  $\omega$  微乳液所加入的水溶液体积不同, 当  $\omega = 10$ , 加入 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 水溶液 0.6 mL; 当  $\omega = 5$  时, 加入 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 水溶液 0.3 mL. 在室温磁力搅拌的条件下, 将 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 微乳液逐滴加入到 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 微乳液中, 滴加完毕后继续搅拌 10 min, 使两种微乳液充分混合, 取出磁子, 用保鲜膜将烧杯口密封, 于室温下陈化 48 h; 之后用丙酮破乳并离心分离, 依次按丙酮、无水乙醇和去离子水的顺序多次洗涤; 最后将所得白色产物放入真空干燥箱中于室温下干燥 4 h, 用 XRD, FE-SEM, HRTEM 对样品的物相结构和形貌进行表征.

(iii) 微量热实验. 取 2.0 mL 0.26 mol L<sup>-1</sup> HCl 置于微量热样品池的玻璃内管, 称取一定量的八面体纳米 CdMoO<sub>4</sub> 固体置于玻璃外管; 将内管放入外管, 再一起放入不锈钢钢管, 盖上树脂橡胶盖; 将样品池小心放入微量热计内, 设置反应参数后恒温(298.15 K); 待基线稳定后用快门线捅破内管使内管中的盐酸与外管中的钼酸镉接触发生反应, 微量热计自动监测反应过程中的热力学信息. 反应结束后取出微量热样品池, 将外管中的反应液转移至 25 mL 比色管中, 用经微孔滤膜过滤后的蒸馏水定容; ICP 测定待测样品中 Cd<sup>2+</sup> 的浓度. 根据不同粒度的 CdMoO<sub>4</sub> 与稀 HCl 的反应热及 ICP 所测得对应的 Cd<sup>2+</sup> 离子浓度, 计算不同粒度 CdMoO<sub>4</sub> 的标准摩尔反应焓变, 进

而推算出不同粒度八面体纳米 CdMoO<sub>4</sub> 的标准摩尔生成焓.

(iv) 热化学循环. 与推导八面体纳米 CdMoO<sub>4</sub> 标准摩尔生成焓相关的热化学反应方程式如下:



根据 Hess 定律可得出如下表达式:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CdMoO}_4, \text{纳米}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CdMoO}_4, \text{块体}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{块体}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{纳米}), \quad (3)$$

其中,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CdMoO}_4, \text{纳米})$  为纳米 CdMoO<sub>4</sub> 与 HCl 反应的标准摩尔反应焓,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CdMoO}_4, \text{块体})$  为块体 CdMoO<sub>4</sub> 与 HCl 反应的标准摩尔反应焓, 根据热力学势函数法设计如图 1 所示的热化学循环.

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的表征

样品的 XRD 图谱如图 2(a)所示, 其所有衍射峰均与标准卡片(JCPDS No. 07-0209)的衍射峰符合, 证实产物为白钨矿型四方晶系的 CdMoO<sub>4</sub> 物相结构. 图谱中较强的衍射峰强度和较窄的衍射峰宽都说明样品的结晶性良好. 图 2(b)为产物的 EDS 图谱, 从图中可以看出样品是由 Cd, Mo, O 和 Si 四种元素组成, 其中 Si 来源于样品台. 定量分析结果显示, Cd, Mo, O 三种元素的原子个数比近似为 1:1:4. 综合以上 XRD 及 EDS 的表征结果可以判定所得产物为 CdMoO<sub>4</sub>.

从不同  $\omega$  值所得产物的电子显微镜照片(图 3)中可以清晰地看到, 随着体系  $\omega$  值的改变, 所得产物的

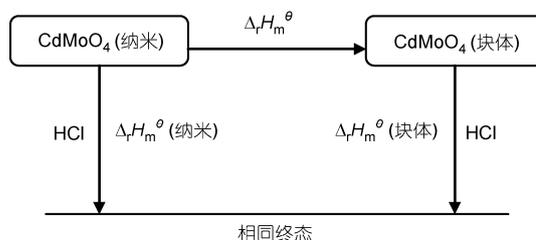


图 1 纳米 CdMoO<sub>4</sub> 反应体系与块体 CdMoO<sub>4</sub> 反应体系之间的热化学循环示意图

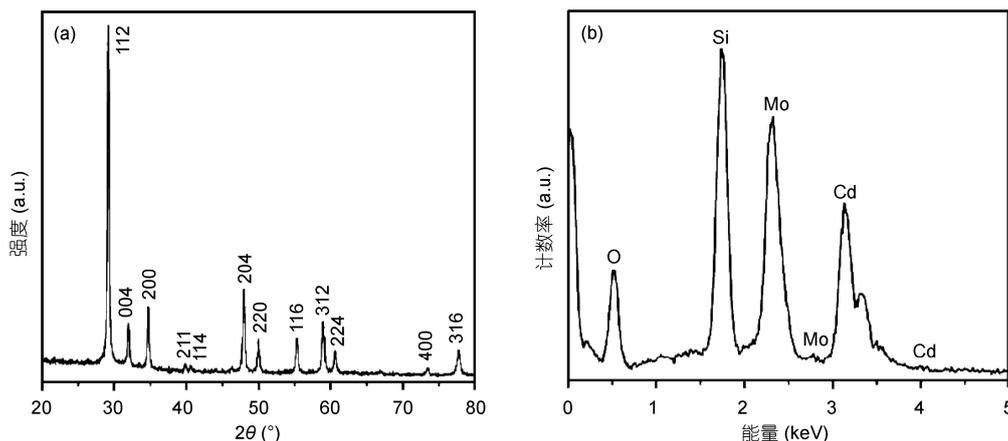


图 2 样品的 XRD(a)及 EDS(b)图谱

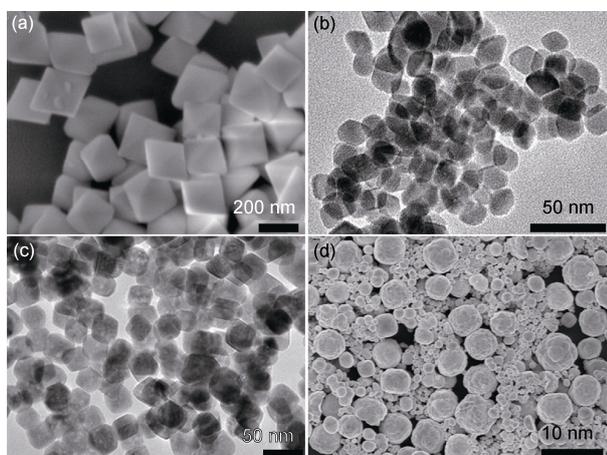


图 3 不同  $\omega$  值所得产物的 FE-SEM 和 HRTEM 照片  
(a)  $\omega = 5$  样品的 FE-SEM 照片; (b)  $\omega = 10$  样品的 HRTEM 照片;  
(c)  $\omega = 20$  样品的 HRTEM 照片; (d)  $\omega \rightarrow \infty$  样品的 SEM 照片

粒度也发生了变化. 当  $\omega$  值为 5 时, 得到表面光滑棱长为 200 nm 的八面体(图 3(a)); 当  $\omega$  值增大至 10 时, 得到分散均匀边长为 30 nm 左右的八面体(图 3(b)); 继续增大  $\omega$  值至 20 时, 所得产物为棱长约 25 nm 的八面体(图 3(c)); 当  $\omega \rightarrow \infty$ , 即反应在水溶液中直接进行时, 此时所得的产物为表面粗糙、非均相、直径

约为 1~6  $\mu\text{m}$  的类球状聚集体, 如图 3(d)所示. 以上结果显示, 当使用反相微乳液进行合成时, 随着  $\omega$  值的增加, 所得八面体纳米  $\text{CdMoO}_4$  的尺寸却逐渐减小, 说明微乳液体系的水油比值  $\omega$  对合成  $\text{CdMoO}_4$  纳米八面体起着至关重要的作用.

## 2.2 八面体纳米 $\text{CdMoO}_4$ 的标准摩尔生成焓

表 1 所示为微量热实验对应的反应热力学数据, 其中不确定度  $\delta$  等于平均值标准偏差的 2 倍, 即

$$\delta = 2\sqrt{\sum \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}, \quad (4)$$

其中  $n$  为实验的次数,  $x_i$  为重复实验测量值,  $\bar{x}$  为实验平均值. 298.15 K 下块体  $\text{CdMoO}_4$  的标准摩尔生成焓为  $-(1034.3 \pm 5.7) \text{ kJ mol}^{-1}$ [20]. 则 298.15 K 下八面体纳米  $\text{CdMoO}_4$  的标准摩尔生成焓为

$$\begin{aligned} \omega = 5 \text{ 时,} \\ \Delta_f H_m^0(\text{CdMoO}_4, \text{ 纳米}) \\ = \Delta_f H_m^0(\text{CdMoO}_4, \text{ 块体}) + \Delta_r H_m^0(\text{块体}) - \Delta_r H_m^0(\text{纳米}) \\ = -(1034.3 \pm 5.7) + (-15.54 \pm 0.10) - (-63.90 \pm 0.95) \\ = -(985.94 \pm 5.8) \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

表 1  $\text{CdMoO}_4$  纳米反应体系与块体反应体系的标准摩尔反应焓变

反应体系	$\Delta_r H_m^0(\text{kJ mol}^{-1})$					平均值
	1	2	3	4	5	
$\omega = 5$	-62.95	-65.41	-63.73	-64.12	-63.28	$-63.90 \pm 0.95$
$\omega = 10$	-81.07	-80.69	-80.62	-80.93	-80.84	$-80.83 \pm 0.18$
$\omega = 20$	-88.65	-89.63	-89.99	-89.51	-89.19	$-89.40 \pm 0.50$
块体	-15.39	-15.66	-15.56	-15.50	-15.57	$-15.54 \pm 0.10$

$\omega = 10$  时,

$$\begin{aligned} & \Delta_f H_m^0(\text{CdMoO}_4, \text{纳米}) \\ &= \Delta_f H_m^0(\text{CdMoO}_4, \text{块体}) + \Delta_f H_m^0(\text{块体}) - \Delta_f H_m^0(\text{纳米}) \\ &= -(1034.3 \pm 5.7) + (-15.54 \pm 0.10) - (-80.83 \pm 0.18) \\ &= -(969.01 \pm 5.7) \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\omega = 20$  时,

$$\begin{aligned} & \Delta_f H_m^0(\text{CdMoO}_4, \text{纳米}) \\ &= \Delta_f H_m^0(\text{CdMoO}_4, \text{块体}) + \Delta_f H_m^0(\text{块体}) - \Delta_f H_m^0(\text{纳米}) \\ &= -(1034.3 \pm 5.7) + (-15.54 \pm 0.10) - (-89.40 \pm 0.50) \\ &= -(960.44 \pm 5.7) \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

从以上的结果来看, CdMoO<sub>4</sub> 纳米结构的标准摩尔生成焓大于块体材料. 其可能的原因是: 随着反应物晶体粒径的减小, 晶体表面的原子数急剧增加, 比表面积和比表面能迅速增大, 导致纳米材料的热容增加, 储热能力提高. 由于反应物的表面能也参与了化学反应, 极大地增加了反应物的能量, 因此纳米级别的晶体相对于块体处于更高的能级, 其标准摩尔生成焓也较大. 而且在本工作所制备的纳米结构中, 八面体纳米 CdMoO<sub>4</sub> 的标准摩尔生成焓随着  $\omega$  值的增加而增大, 从而也佐证了随着  $\omega$  的增加, 八面体纳米 CdMoO<sub>4</sub> 的粒径减小的结果, 符合电子显微镜照片的表征, 与之前的研究结论一致<sup>[21]</sup>. 进一步的结果

分析可以看出, 当  $\omega = 10$  和 20 时, CdMoO<sub>4</sub> 纳米八面体的标准摩尔生成焓分别为  $-(969.01 \pm 5.7)$  和  $-(960.44 \pm 5.7) \text{ kJ mol}^{-1}$ , 二者相差不大 ( $8.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), 同时, 它们的粒径也十分相近, 只有 5 nm 左右的差距, 该结果可能为今后对不同粒度纳米材料的标准摩尔生成焓演变规律进行定性定量理论分析奠定基础.

### 3 结论

采用阴离子表面活性剂 TritonX-100 辅助的反相微乳液法, 在室温条件下制备了分散性良好、大小一致、形貌规则的 CdMoO<sub>4</sub> 八面体纳米材料. 利用现代微量热技术, 通过设计恰当的热化学循环获得了八面体纳米 CdMoO<sub>4</sub> 的标准摩尔生成焓值如下:  $\omega = 5$ ,  $\Delta_f H_m^0(\text{CdMoO}_4, \text{纳米}) = -(985.94 \pm 5.8) \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\omega = 10$ ,  $\Delta_f H_m^0(\text{CdMoO}_4, \text{纳米}) = -(969.01 \pm 5.7) \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\omega = 20$ ,  $\Delta_f H_m^0(\text{CdMoO}_4, \text{纳米}) = -(960.44 \pm 5.7) \text{ kJ mol}^{-1}$ . 形貌一致的前提下, 尺度是影响八面体纳米 CdMoO<sub>4</sub> 标准摩尔生产焓的一个决定性因素. 该工作不仅为纳米材料标准摩尔生成焓的系统研究设计了一种新颖普适的科学技术方案, 也为纳米材料热力学函数测定的国家标准和国际标准及应用提供科学的实验依据.

### 参考文献

- 1 Kozma P, Bajgar R. Radiation damage of PbWO<sub>4</sub> crystals due to irradiation by <sup>60</sup>Co gamma rays. *Radiat Phys Chem*, 2002, 65: 127–130
- 2 Sun L N, Guo Q R, Wu X L, et al. Synthesis and photoluminescent properties of strontium tungstate nanostructures. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 532–537
- 3 Pandey P K, Bhawe N S, Kharat R B. Structural, optical, electrical and photovoltaic electrochemical studies of cobalt molybdate thin films. *Indian J Pure Appl Phys*, 2006, 44: 52–58
- 4 Wang Z, Liang H, Gong M, et al. Novel red phosphor of Bi<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> co-activated NaEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Opt Mater*, 2007, 29: 896–900
- 5 Zou J, Schrader G L. Multicomponent thin film molybdate catalysts for the selective oxidation of 1,3-butadiene. *J Catal*, 1996, 161: 667–686
- 6 Qu W M, Wlodarski W, Meyer J U. Comparative study on micromorphology and humidity sensitive properties of thin-film and thick-film humidity sensors based on semiconducting MnWO<sub>4</sub>. *Sens Actuator B-Chem*, 2000, 64: 76–82
- 7 Wang H, Medina F D, Liu D D, et al. The line shape and zero-phonon line of the luminescence spectrum from zinc tungstate single crystals. *J Phys-Condens Matter*, 1994, 6: 5373–5386
- 8 Burkholder E, Armatas N G, Golub V, et al. Synthesis, structure and magnetic properties of the one-dimensional bimetallic oxide [Cu(terpy)Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]. *J Solid State Chem*, 2005, 178: 3145–3151
- 9 Yoon J W, Ryu J H, Shim K B. Photoluminescence in nanocrystalline MMoO<sub>4</sub> (M=Ca, Ba) synthesized by a polymerized complex method. *Mater Sci Eng B*, 2006, 127: 154–158
- 10 Spassky D, Ivanov S, Kitaeva I, et al. Optical and luminescent properties of a series of molybdate single crystals of scheelite crystal structure. *Phys Status Solidi C*, 2005, 2: 65–68
- 11 Leyzerovich N N, Bramnik K G, Buhmester T, et al. Electrochemical intercalation of lithium in ternary metal molybdates MMoO<sub>4</sub> (M: Cu, Zn, Ni and Fe). *J Power Sources*, 2004, 127: 76–84

- 12 Ryu J H, Yoon J W, Lim C S, et al. Microwave-assisted synthesis of barium molybdate by a citrate complex method and oriented aggregation. *Mater Res Bull*, 2005, 40: 1468–1476
- 13 Gong Q, Qian X F, Ma X D, et al. Large-scale fabrication of novel hierarchical 3D  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$  mesocrystals via a microemulsion-mediated route. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 1821–1825
- 14 Zhang Y M, Yang F D, Yang J, et al. Synthesis of crystalline  $\text{SrMoO}_4$  nanowires from polyoxometalates. *Solid State Commun*, 2005, 133: 759–763
- 15 Ghule A V, Ghule K A, Tzing S H, et al. Pyridine intercalative sonochemical synthesis and characterization of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  phase nanorods. *Chem Phys Lett*, 2004, 383: 208–213
- 16 Pandey P K, Bhave N S, Kharat R B. Preparation and characterization of spray deposited  $\text{NiMoO}_4$  thin films for photovoltaic electrochemical studies. *Mater Res Bull*, 2006, 41: 1160–1169
- 17 Hill T L. Perspective: Nanothermodynamics. *Nano Lett*, 2001, 1: 111–112
- 18 Hill T L. Extension of nanothermodynamics to include a one-dimensional surface excess. *Nano Lett*, 2001, 1: 159–160
- 19 Hill T L. A different approach to nanothermodynamics. *Nano Lett*, 2001, 1: 273–275
- 20 Ali (Basu) M, Bharadwaj S R, Das D. The standard molar enthalpy of formation of  $\text{CdMoO}_4$ . *J Nucl Mater*, 2005, 336: 110–112
- 21 Li Y F, Tan S W, Jiang J Y, et al. Room-temperature synthesis, growth mechanism and properties of uniform  $\text{CdMoO}_4$  nano-octahedra. *CrystEngComm*, 2011, 13: 2649–2655