

Thermokinetic Study on Growth Process of MnMoO₄ Nanocrystals on Double Microemulsion System by *In Situ* Microcalorimetry

Jiangyuan Qiu¹, Yujie Ma¹, Ting Wan¹, Biyuan Xiao¹, Zaiyin Huang^{1,2*}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning Guangxi

²Key Laboratory of Food Safety and Pharmaceutical Analytical Chemistry of Guangxi Colleges and Universities, Nanning Guangxi

Email: *huangzaiyin@163.com

Received: Aug. 2nd, 2017; accepted: Aug. 30th, 2017; published: Sep. 5th, 2017

Abstract

In this paper, we use a RD 496-III microcalorimeter with high precision and high sensitivity to obtain the *in situ* heat flow information in the growth process of MnMoO₄. The growth parameters of MnMoO₄ acquired by thermodynamics equation were combined with the electron microscopy technique to discuss the growth mechanism and the influence of reaction parameters on morphology evolution and size of MnMoO₄. Experimental results show that: 1) The thermogram curve has the same varying tendency in the growth process of MnMoO₄ exothermic chemical process, endothermic process, exothermic chemical process, Respectively. 2) The whole process contained three periods' reaction respectively; nucleation, crystal crystallization and the secondary growth. 3) The gibbs free energy of reaction nucleation is inversely proportional to the reaction rate constant. This paper will provide experimental basis and theoretical support for the controlled preparation and *in situ* growth of molybdate nanomaterials, also provide a new idea and method for the preparation and process characterization of nanomaterials, which is of great scientific significance for the controllable preparation of nanomaterials.

Keywords

Molybdate, Insitu Growth, Microcalorimetry, Thermodynamics

基于微量热技术研究双微乳液体系纳米MnMoO₄的原位生长过程的热动力学及机理

邱江源¹, 马玉洁¹, 万婷¹, 碧源肖¹, 黄在银^{1,2*}

*通讯作者。

文章引用: 邱江源, 马玉洁, 万婷, 碧源肖, 黄在银. 基于微量热技术研究双微乳液体系纳米 MnMoO₄ 的原位生长过程的热动力学及机理[J]. 材料科学, 2017, 7(6): 551-559. DOI: 10.12677/ms.2017.76073

¹广西民族大学化学化工学院, 广西 南宁

²广西高校食品安全与药物分析化学重点实验室, 广西 南宁

Email: *huangzaiyin@163.com

收稿日期: 2017年8月2日; 录用日期: 2017年8月30日; 发布日期: 2017年9月5日

摘要

本工作利用高精度、高灵敏度的RD496-III型微量热计获取了在双微乳液体系内不同生长参数下纳米MnMoO₄生长过程的原位特征热谱信息, 结合热动力学方程获取了其生长过程的热动力学特征生长参数, 并与电镜表征技术相结合讨论了反应参数对其原位生长热动力学机理及其形貌、尺寸的影响规律。结果表明: 1) 在双微乳液体系中纳米MnMoO₄在不同生长参数下原位生长过程的热谱曲线具有相同的热变趋势: 均经历了一个快速的放热-吸热-放热过程。2) 由热谱曲线整个生长过程分为三个阶段: 反应成核阶段、结晶形成阶段、晶体生长阶段。3) 反应成核阶段的反应吉布斯自由能与反应速率常数成反比。本文为纳米钼酸盐材料的制备提供了理论基础与实验依据同时为纳米材料生长机理的研究提供新的思路和技术方法。

关键词

钼酸盐, 原位生长, 微量热, 热力学

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

纳米材料具有独特尺寸效应、表面效应、量子效应等纳米效应, 具有许多独特的物理化学性质[1] [2] [3] [4]。在生物、材料、能源、环境等行业有着广泛的应用[5] [6] [7]。如何能够高精度可控重复合成满足特定需求的纳米材料和纳米结构, 至今仍然被认为是一个艰巨的挑战。纳米材料与常规材料相比有着其独特的生长特点: 纳米材料是在非平衡态下受到热力学和动力学共同作用下生长的; 体系中任何局部发生微小的变化均会导致随机成核与随机生长; 在常规环境下其生长取向和生长极性存在一定的可能性, 但体系内任何因素的改变均会导致产生巨大的差异; 生长方向的可变性导致了纳米材料形成一维或者多维结构的材料, 其生长过程不同会导致形貌和尺寸的差异; 生长参数不同, 生长动态过程也必然不同, 但最终的形貌必然符合热力学原理。因此研究纳米材料原位生长的原位信息, 对于指导纳米材料的可控合成和纳米材料生长机理的研究具有重要的科学意义。

迄今, 采用原位技术研究纳米材料生长的主要有: ① 原位电镜技术[8]、② 扫描隧道显微镜实时观测技术[9]、③ 椭圆偏振技术[10]、④ 原位 X 射线表征技术[11]、⑤ 原位光谱技术[12]、⑥ 原位石英晶体微天平技术[13]、⑦ 原位透射电镜技术[14]、⑧ 原子隧道显微镜技术[15]。以上技术方法均无法获取热力学生长参数描述纳米材料生长过程的瞬时变化动态精细信息; 如使用 XRD 技术研究纳米粒子的生长动力学, 仅对球形粒子适用, 原位电镜技术、扫描隧道显微镜技术检测条件苛刻缺乏普适性等。现代微量热技术能够高精度、高灵敏度快速准确获取原位过程的热力学信息和动力学信息的独特优势; 根据获取的原位热谱信息结合成熟的热动力学理论, 可用于推测纳米材料生长过程的化学反应、成核、生长等

过程机理。因此采用原位微量热技术, 研究纳米材料原位生长机理是具有重要的科学意义。

本文采用高精度、高灵敏度的 RD496-III 型微量热计获取了双微乳液体系内不同的 ω 、 c 、反应物离子比 $c(\text{Mn}^{2+}):c(\text{MoO}_4^{2-})$ 等参量下纳米 MnMoO_4 原位生长过程的热曲信息, 结合热动力学理论讨论了不同条件下纳米 MnMoO_4 的生长热动力学参数的变化规律, 讨论了纳米材料生长过程的不同阶段的热动力学机理, 纳米材料的可控制备及原位生长规律提供实验依据和理论支持。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 、TritonX-100、正辛醇、环己烷、无水乙醇、丙酮(均为分析级)、RD496-III 型微量热计(四川绵阳中物热分析仪器有限公司)。

2.2. 原位生长实验

实验步骤: 1) 准确配制两份正辛醇比 TritonX-100 摩尔比为 2.57 溶液分别向其中加入一定量的 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Na_2MoO_4 溶液记为 A 和 B, 以 600 rad/min 搅拌 30 min; 2) 准确移取 1 ml A 和 1 ml B 溶液于微量热仪内外套管中, 设置温度待基线稳定后捅破内管反应开始并记录数据; 3) 反应完成后分别用丙酮、去离子水、无水乙醇洗涤数次, 将产物于真空干燥箱 60°C 干燥 6 h。

根据实验的影响因素设计了不同的实验参数, 分别为水/表面活性剂比 ω 、反应物浓度 c 、以及反应物离子浓度比 R_M , 具体见表 1。

3. 实验结果与讨论

3.1. ω 对纳米 MnMoO_4 的形貌尺寸及热动力学参数的影响

ω 实验参数的改变对纳米 MnMoO_4 的形貌尺寸的影响结果如表 2 所示。

图 1(a)为 1~3 样品原位生长的热谱曲线, 由图可知纳米 MnMoO_4 在不同生长参数下其热功率变化具有相同的趋势, 均经历了放热 - 吸热 - 放热三个阶段。其热变机理: 双微乳液体系中两种微乳液相互混合, 由于布朗运动胶束间会发生相互碰撞、融合、重组、分离等过程, 当含有的 Mn^{2+} 和 MoO_4^{2-} 的胶束相融合时会立即发生反应形成产物分子同时释放出大量的热量; 一旦体系内分子浓度达到饱和时会形成大量大小不一的晶核; 晶核的溶解和生长符合 Ostwald 熟化理论[16], 即小粒子会溶解吸热, 大粒子继续生长放热, 为吸热和放热竞争的过程热变曲线表现为快速吸热、慢速吸热最后放热由缓慢到平稳的一个过程。依据不同阶段的热谱曲线结合热动力学理论可获取不同阶段的反应速率、反应吉布斯自由能等热动力学参数具体如表 3 所示。

由表 3 可知, 样品 1 和 3 的第一阶段放热速率 k_1 均大于其第二阶段的放热速率 k_2 , k_1 越大越利于体系内晶核的形成(具体放热速率见表 3)。样品 2 对应的 k_1 、 k_2 远小于样品 1 和 3, 但从热谱曲线可发现其两个放热阶段的放热峰值均明显大于样品 1 和 3。由此推测该条件下 $\omega = 10$ 可能是一个控制形貌尺寸演

Table 1. Determination of microemulsion parameters

表 1. 微乳液法参数的设定

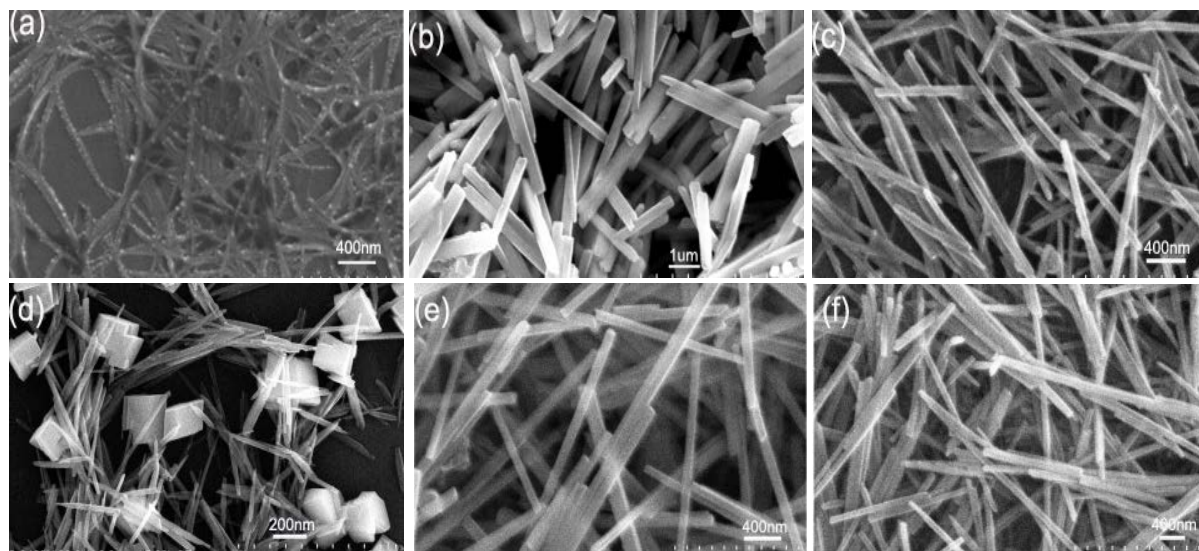
实验因素	实验参数		
ω	5	10	20
c/M	0.01	0.025	0.05
R_M	1:1	1:2	1:4

Table 2. Reaction conditions and products**表 2.** 反应条件及产物

样品编号	$c(\text{Mn}^{2+})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(\text{Mn}^{2+}):c(\text{MoO}_4^{2-})$	ω	形貌
1			5	链状线
2	0.025	1:1	10	棒状(直径 133 nm)
3			20	棒状(直径 140 nm)
4			5	棒状(直径 350 nm)
5	0.1	1:1	10	棒(直径 320 nm)/块体
6			20	棒状(直径 135 nm)

Table 3. Thermodynamic parameters of *in situ* growth process of MnMoO_4 nanostructures**表 3.** MnMoO_4 纳米材料原位生长过程的热力学参数

样品编号	1	2	3	4	5	6
$k_1 \times 10^3/\text{s}^{-1}$	2.11	0.26	2.56	2.38	0.76	8.25
$k_2 \times 10^3/\text{s}^{-1}$	1.74	0.25	2.09	3.07	0.77	7.67
$\Delta G_s^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	88.25	93.42	87.77	90.28	90.10	84.87

**Figure 1.** (a), (b), (c), (d), (e), (f) are the FE-SEM patterns of sample 1, 2, 3, 4, 5, 6, respectively**图 1.** (a)~(c)为样品 1~3, (d)~(f)为样品 4~6 的 SEM 图

变的临界值, 小于 10 易形成链条状产物且粒径较小; 大于 10 易生成棒状产物且粒径较大。

依据原位生长过程的热谱信息, 计算出热焓随时间变化规律, 依据焓变信息可将纳米材料原位生长过程分为三个阶段分别为: (a) 反应成核阶段(1000~1030 s), (b) 结晶阶段(1031~1350 s), (c) 晶体生长阶段(1351~3500 s), 具体如图 3 所示。

图 1(d)~(f)为样品 4~6 的 SEM 图, 从表 2 可知 ω 由 5~20, 纳米棒的直径随着 ω 的增大而减小。图 2(b)为样品 4~6 对应生长过程的原位热谱曲线, 发现其曲线趋势与样品 1~3 具有一致性。但与样品 1~3 反应条件相比体系内反应物浓度增大, 当增加 ω 值增大了水核半径, 使水核间的物质交换速率加快, 对应的放热速率 k_1 增大, 表 3 中样品 1 与 4 的第一阶段放热 k_1 相比也可以进行说明。样品 5 的形貌有棒状

和块状，其特殊性说明纳米材料非平衡生长的随机性和复杂性有待结合其它技术手段进一步研究。样品 6 在 5420~6010 s 之间出现了较明显的放热现象，可能是纳米材料在生长过程的自组装效应而导致。

3.2. 反应物浓度对产物形貌尺寸及热动力学行为的影响

实验参数 $c(\text{Mn}^{2+})$ 的改变对纳米 MnMoO_4 的形貌尺寸的影响结果表 4 所示。

图 4(a)~(d) 为样品 1~4 的 SEM 图， c 为 0.01~0.05 mol/L⁻¹，产物尺寸随 c 的增大而减小，但当 c 为 0.1 mol/L⁻¹ 时，可能由于体系浓度过高，导致成核大小不一致，产物发生团聚使尺寸增大。

图 5 中(a)为 1~4 号样品的生长过程的原位热谱曲线与前面其它条件下的热变趋势相同，过程的热动

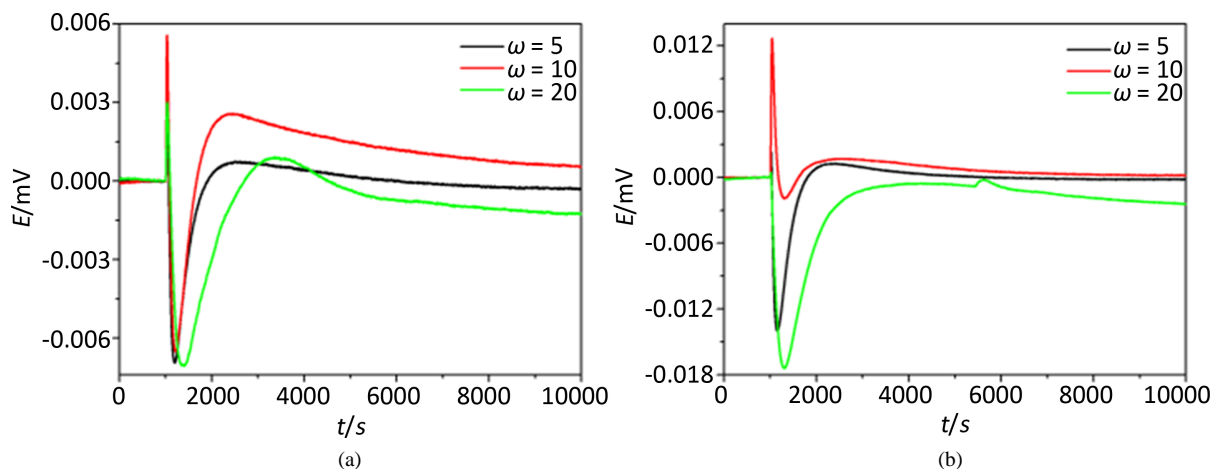


Figure 2. (a) is the $E-t$ curve of sample 1, 2, 3; (b) is the $E-t$ curve of sample 4, 5, 6, respectively

图 2. (a) 样品 1~3 的 $E-t$ 热图谱; (b) 样品 4~6 的 $E-t$ 热图谱

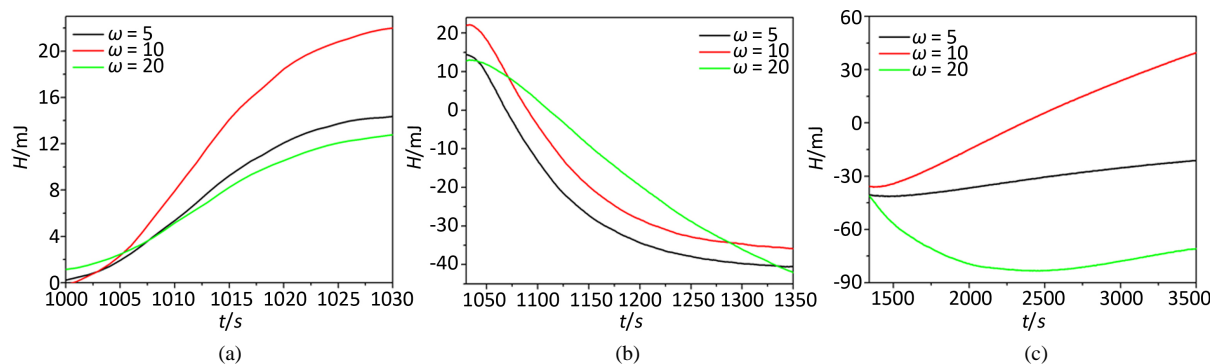


Figure 3. The $E-t$ curve of sample 1, 2, 3 different stages, respectively

图 3. 样品 1~3 为不同阶段的热焓时间 $H-t$ 图

Table 4. Growth parameters of MnMoO_4 nanometer materials in double microemulsion system

表 4. 双微乳液体系 MnMoO_4 纳米材料的生长参数

样品编号	ω	$c(\text{Mn}^{2+}):c(\text{MoO}_4^{2-})$	$c(\text{Mn}^{2+})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	形貌
1			0.01	棒状(直径 320 nm)
2	10	1:1	0.025	棒状(直径 133 nm)
3			0.05	棒状(直径 115 nm)
4			0.1	棒(直径 320 nm)/块体

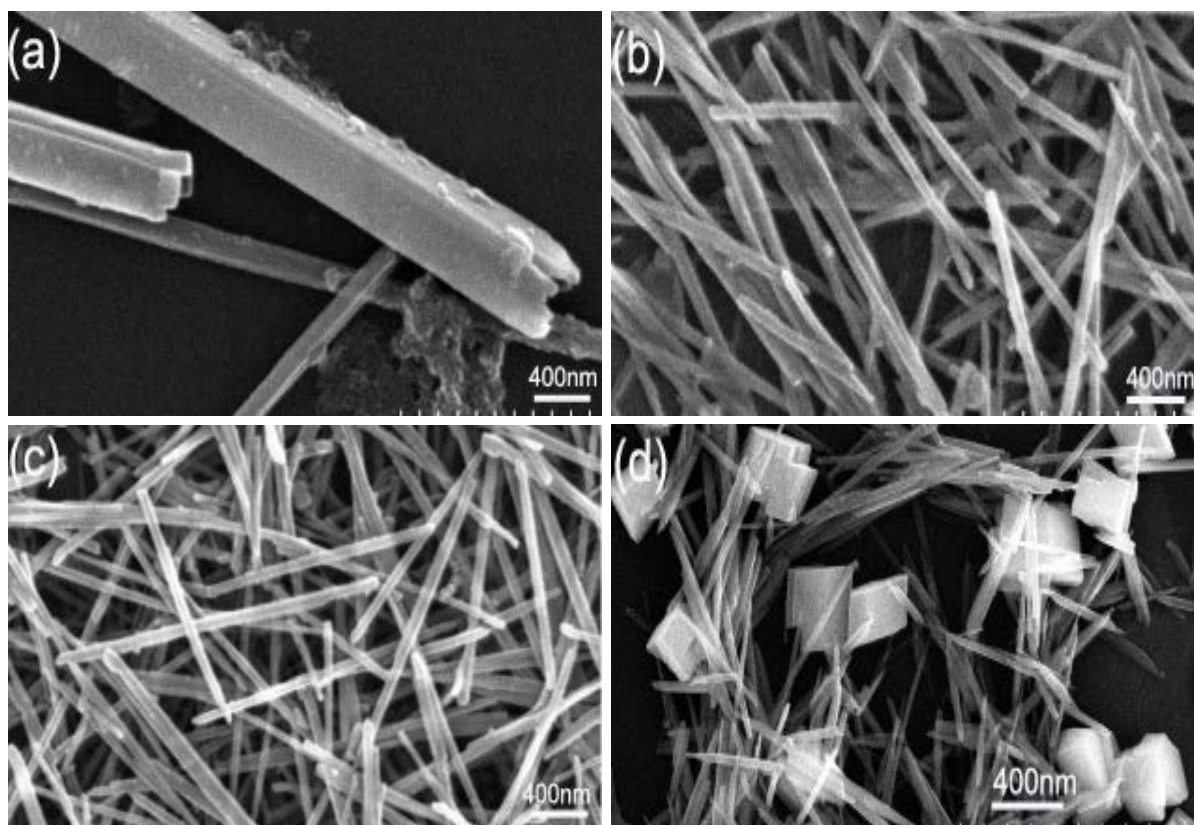


Figure 4. (a), (b), (c), (d) are the SEM patterns of sample 1, 2, 3, 4, respectively

图 4. (a)~(d)分别为 1~4 号样品的 SEM 图

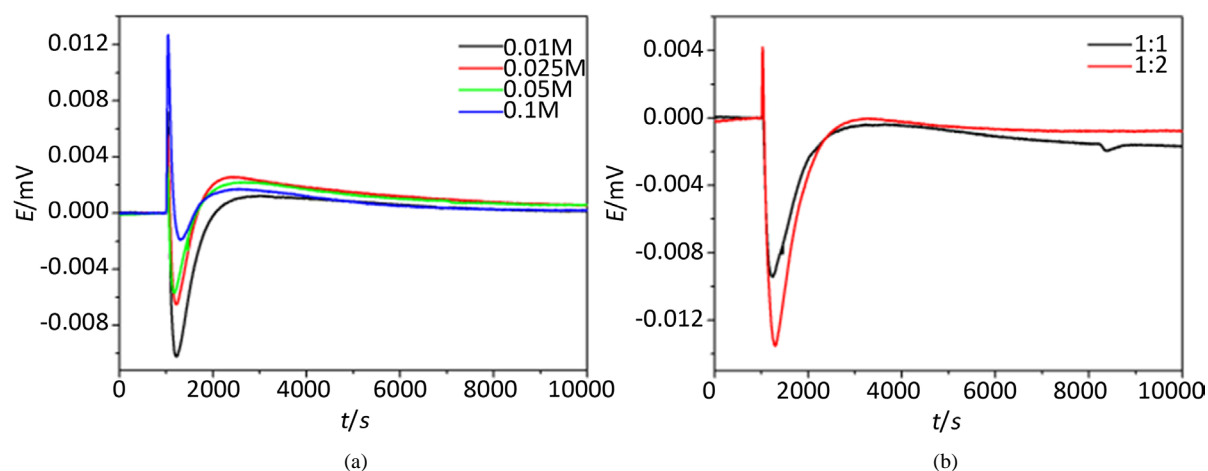


Figure 5. (a) is the $E-t$ curve of sample 1, 2, 3; (b) is the $E-t$ curve of sample 4, 5, 6, respectively

图 5. (a)为样品 1~4 的 $E-t$ 图谱; (b)为样品 1 和样品 2 的 $E-t$ 图谱

力学参数如表 5 所示。1~3 号样中，第一阶段放热峰值与放热速率 k_f 随着 Mn^{2+} 的浓度 $c(Mn^{2+})$ 的增大而减小，这是由于反应物浓度增加，反应粒子数目增多，有效碰撞几率增大，化学反应速率加快所致。随后的吸热阶段的吸热峰值随着浓度增大成递减趋势，是由于产物分子成核后 Ostwald 熟化的进行产生的吸热效应和第一阶段放热共同作用的结果。4 号样品放热峰值和放热速率最大，是由于 4 号样 $c(Mn^{2+})$ 浓度最大，反应放热效应大于 Ostwald 熟化的吸热效应。

3.3. 反应物离子浓度比对产物形貌尺寸及热动力学行为的影响

实验参数 R_M 的改变对纳米 $MnMoO_4$ 的形貌尺寸的影响结果表 6 所示。

图 6(a)~(d) 为样品 1~4 的 SEM 图。 ω 值为 20, c 为 0.05 mol/L^{-1} 的条件下, R_M 比值为 1:1 和 1:2 所得

Table 5. Thermodynamic parameters of *in situ* growth process of $MnMoO_4$ nanostructures
表 5. $MnMoO_4$ 纳米材料原位生长过程的热动力学参数

样品编号	1	2	3	4
$k_1 \times 10^{-3}/s^{-1}$	0.87	0.26	0.13	0.76
$k_2 \times 10^{-3}/s^{-1}$	1.74	0.25	0.33	0.77
$\Delta G_a^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	90.45	93.44	95.17	90.77

Table 6. Detailed reaction conditions and products

表 6. 详细的反应条件及产物

样品编号	ω	$c(Mn^{2+})/mol \cdot L^{-1}$	$c(Mn^{2+}):c(MoO_4^{2-})$	形貌
1	20	0.05	1:1	棒状(直径 140 nm)
2			1:2	棒状(直径 100 nm)
3			1:4	不规则棒
4			1:8	不规则状

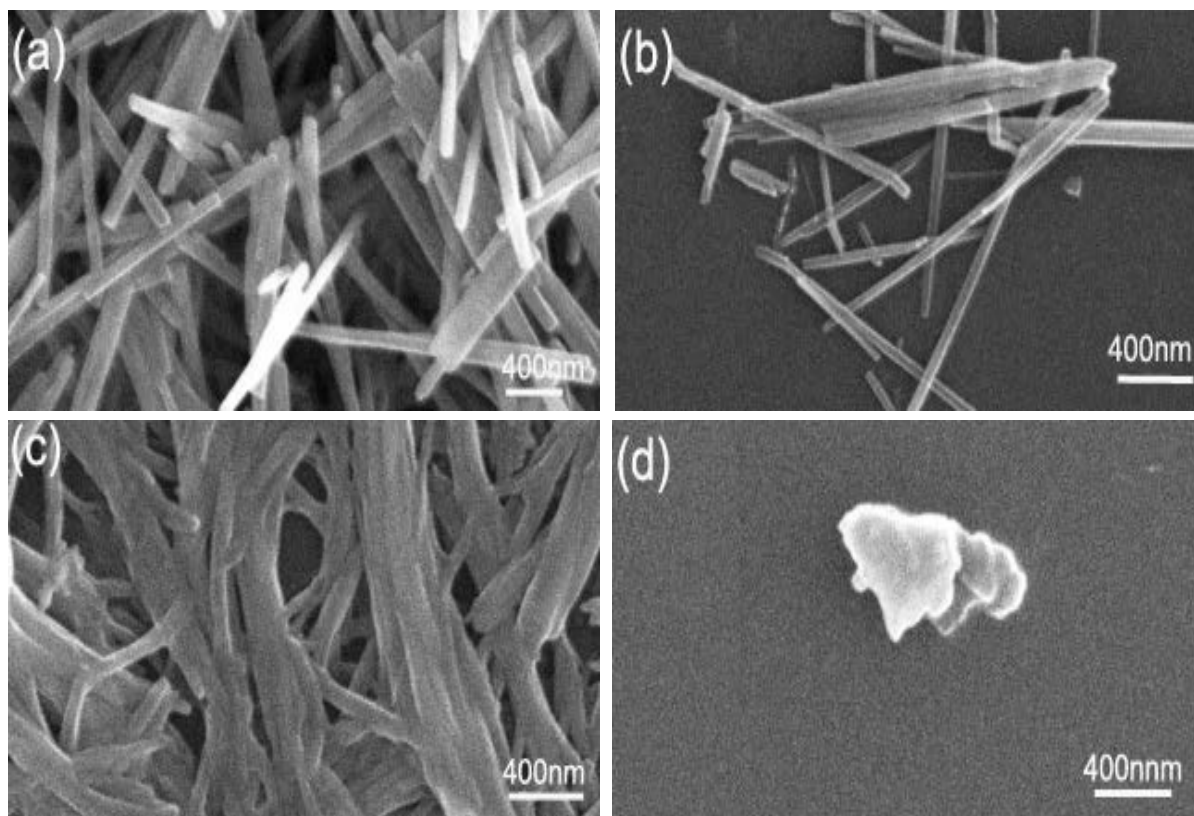


Figure 6. a~d are the SEM patterns of sample 1~4, respectively

图 6. (a)~(d) 分别为 1~4 号样品的 SEM 图

Table 7. Thermodynamic parameters of *in situ* growth process of MnMoO₄ nanostructures
表 7. MnMoO₄ 纳米材料原位生长过程的热动力学参数

样品编号	1	2	3	4
$k_1 \times 10^3/s^{-1}$	1.66	2.17	1.90	1.25
$k_2 \times 10^3/s^{-1}$	3.18	2.66	2.17	0.77
$\Delta G_x^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	88.84	88.18	88.51	89.55

的形貌为棒状，当 R_M 比值 1:4 和 1:8 时为不规则形貌。

R_M 比值为 1:1 比 1:2 产物尺寸减小，这是因为反应物离子浓度比增大使胶束中粒子总数目增加，增加了碰撞的概率，有利于纳米材料粒径变小。该过程的原位热谱曲线和热动力学参数分别为图 6 和表 7 所示。

4. 结论

本文利用高精度、高灵敏度 RD496-III 型微量热技术获取了不同生长参数下纳米 MnMoO₄ 生长的原位热谱信息，结合热动力学理论计算了不同参数下原位生长的热动力学参数，讨论了热动力学参数对其形貌和尺寸的影响机理。获取了以下结论：1) 在双微乳体系中，通过调节不同的生长参数(ω , c , R_M)不同形貌尺寸的纳米 MnMoO₄ 生长过程的原位热谱曲线；2) 讨论了不同生长参数对纳米 MnMoO₄ 原位生长过程的热动力学参数的影响规律，并讨论了生长过程的热动力学参数对形貌尺寸的影响；3) 在双微乳体系中纳米 MnMoO₄ 在不同生长参数下原位生长过程的热谱曲线具有相同的热变趋势：均经历了一个快速的放热 - 吸热 - 放热过程。整个生长过程分为三个阶段：反应成核阶段、结晶形成阶段、晶体生长阶段，且反应成核阶段的反应吉布斯自由能与反应速率常数成反比。本研究提供从热力学的角度认识纳米材料原位生长过程的热动力学机理，为指导合成满足特定需求的纳米材料具有重要的科学意义。

基金项目

国家自然科学基金(20963001, 21273050, 21573048)资助项目，广西民族大学 2016 年研究生教育创新计划项目 (gxun-chxzs2016114) 资助。

参考文献 (References)

- [1] Sichert, J.A., Tong, Y., Mutz, N., *et al.* (2015) Quantum Size Effect in Organometal Halide Perovskitenanoplatelets. *Nano Letters*, **15**, 6521-6527. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02985>
- [2] Khanna, V.K. (2016) Nanomaterials and Their Properties. In: *Integrated Nanoelectronics*, Springer, Berlin, 25-41. https://doi.org/10.1007/978-81-322-3625-2_3
- [3] Albanese, A., Tang, P.S. and Chan, W.C.W. (2012) The Effect of Nanoparticle Size, Shape, and Surface Chemistry on Biological Systems. *Annual Review of Biomedical Engineering*, **14**, 1-16. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02985>
- [4] Bao, W., Cai, X., Kim, D., *et al.* (2013) High Mobility Ambipolar MoS₂ Field-Effect Transistors: Substrate and Dielectric Effects. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 042104. <https://doi.org/10.1063/1.4789365>
- [5] Sánchez, Z.R., Pal, U., Melendrez, R., *et al.* (2013) Dose Enhancing Behavior of Hydrothermally Grown Eu-Doped SnO₂ Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **113**, Article ID: 064306. <https://doi.org/10.1063/1.4790486>
- [6] Chen, Q., Liang, C., Wang, X., *et al.* (2014) An Albumin-Based Theranostic nano-Agent for Dual-Modal Imaging Guided Photothermal Therapy to Inhibit Lymphatic Metastasis of Cancer Post Surgery. *Biomaterials*, **35**, 9355-9362. <https://doi.org/10.1142/S1793292007000623>
- [7] Sedighi, A., Montazer, M. and Samadi, N. (2014) Synthesis of Nano Cu₂O on Cotton: Morphological, Physical, Biological and Optical Sensing Characterizations. *Carbohydrate Polymers*, **110**, 489-498.
- [8] Han, X., Zhang, Z.E. and Wang, Z.L. (2007) Experimental Nanomechanics of One-Dimensional Nanomaterials by *in Situ* Microscopy. *Nano*, **2**, 249-271. <https://doi.org/10.1142/S1793292007000623>

- [9] Climent, V., Zhang, J., Friis, E.P., *et al.* (2011) Voltammetry and Single-Molecule *in Situ* Scanning Tunneling Microscopy of Laccases and Bilirubin Oxidase in Electrocatalyticdioxygen Reduction on Au (111) Single-Crystal Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 1232-1243. <https://doi.org/10.1021/jp2086285>
- [10] Yu, X., Pan, H., Wan, W., *et al.* (2013) A Size-Dependent Sodium Storage Mechanism in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Investigated by a Novel Characterization Technique Combining *in Situ* X-Ray Diffraction and Chemical Sodiation. *Nano Letters*, **13**, 4721-4727. <https://doi.org/10.1021/nl402263g>
- [11] Lu, Y.R., Wu, T.Z., Chen, C.L., *et al.* (2015) Mechanism of Electrochemical Deposition and Coloration of Electrochromic V_2O_5 Nano Thin Films: An *in Situ* X-Ray Spectroscopy Study. *Nanoscale Research Letters*, **10**, 387. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1095-9>
- [12] Finnie, P., Li-Pook-Than, A. and Lefebvre, J. (2009) The Dynamics of the Nucleation, Growth and Termination of Single-Walled Carbon Nanotubes from *in Situ* Raman Spectroscopy during Chemical Vapor Deposition. *Nano Research*, **2**, 783-792. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9076-x>
- [13] Wang, C.M., Xu, W., Liu, J., *et al.* (2011) *In Situ* Transmission Electron Microscopy Observation of Microstructure and Phase Evolution in a SnO_2 Nanowire during Lithium Intercalation. *Nano Letters*, **11**, 1874-1880. <https://doi.org/10.1021/nl200272n>
- [14] Abellan, P., Mehdi, B.L., Parent, L.R., *et al.* (2014) Probing the Degradation Mechanisms in Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries by *in Situ* Transmission Electron Microscopy. *Nano Letters*, **14**, 1293-1299. <https://doi.org/10.1021/nl404271k>
- [15] Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., *et al.* (2009) Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide. *Langmuir*, **25**, 5957-5968.
- [16] Voorhees, P.W. (1985) The Theory of Ostwald Ripening. *Journal of Statistical Physics*, **38**, 231-252. <https://doi.org/10.1007/BF01017860>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org

期刊邮箱: ms@hanspub.org