

## 基于尺寸效应对纳米钼酸钡溶解动力学参数及表面热力学函数的研究

王 异 蓝芝文 黄旭东 覃佳勇 陆胜达 黄在银\*  
广西民族大学 化学化工学院, 广西 南宁 530006

**[摘要]** 由于纳米颗粒表现出显著的表面效应, 其溶解动力学特性与相应的块体材料存在显著差异。本研究在 288.15 至 328.15 K 的温度范围内测定了不同粒径纳米钼酸钡的电导率, 结合溶解度法、溶解动力学和化学动力学过渡态理论, 构建了相应的动力学模型。本工作成功获得了钼酸钡的溶解动力学参数, 并通过实验结果的详尽讨论与验证, 确认了该溶解过程遵循 Arrhenius 规律。此外, 本研究还通过溶解动力学参数推导出了表面热力学函数, 这些发现对于纳米材料的制备与应用提供了重要的科学指导。

**[关键词]** 纳米钼酸钡; 溶解动力学参数; 过渡态理论; 动力学模型; 表面热力学函数

DOI: 10.33142/nsr.v1i2.14016

中图分类号: TB383

文献标识码: A

### Study on the Dissolution Kinetics Parameters and Surface Thermodynamic Functions of Nano Barium Molybdate Based on Size Effect

WANG Yi, LAN Zhiwen, HUANG Xudong, QIN Jiayong, LU Shengda, HUANG Zaiyin\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning, Guangxi, 530006, China

**Abstract:** Due to the significant surface effects exhibited by nanoparticles, their dissolution kinetics differ significantly from those of corresponding bulk materials. This study measured the conductivity of nano barium molybdate with different particle sizes in the temperature range of 288.15 to 328.15 K. By combining solubility method, dissolution kinetics, and chemical kinetics transition state theory, corresponding kinetic models were constructed. This work successfully obtained the dissolution kinetics parameters of barium molybdate, and confirmed through detailed discussion and verification of experimental results that the dissolution process follows the Arrhenius law. In addition, this study also derived surface thermodynamic functions through dissolution kinetics parameters, which provide important scientific guidance for the preparation and application of nanomaterials.

**Keywords:** nano barium molybdate; dissolution kinetics parameters; transition state theory; dynamic model; surface thermodynamic function

纳米材料从尺寸上看界于原子簇和宏观物质之间, 其性质不同于微观的原子、分子, 也不同于并且显著地优于宏观物质。纳米材料的表面特殊结构决定其高的表面能活性<sup>[1]</sup>, 导致了奇特的物理化学效应<sup>[2-3]</sup>, 使得纳米材料被广泛应用于吸附<sup>[4-6]</sup>、催化<sup>[7-9]</sup>、传感<sup>[10]</sup>、自组装<sup>[11]</sup>以及电化学<sup>[12-13]</sup>、生物学<sup>[14-15]</sup>等领域。而动力学性质是纳米材料的固有属性, 是纳米材料在实际应用中不可或缺的一部分。

钼酸钡有良好的光学和阻燃材料, 且其在光催化<sup>[16]</sup>领域的研究非常广泛。钼酸钡能在可见光下降解污水中的有机物, 如染料、苯酚、农药和抗生素等。近年来, 纳米材料动力学领域逐渐成为人们研究的重点<sup>[17-18]</sup>, 纳米动力学性质强烈依赖于它与粒度, 如何准确测量纳米动力学参数并探索其演变规律, 是纳米动力学发展亟待解决的科学问题。Luo<sup>[19]</sup>等利用不同形貌 Cu<sub>2</sub>O 催化分解高氯酸铵, 采用模型拟合差示扫描量热 (DSC) 法获取其动力学参数, 发现形貌可影响催化动力学, 晶面刻蚀的 Cu<sub>2</sub>O 展现出更低的活化能和最佳的催化活性。Diedrich<sup>[20]</sup>等人发现 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的溶解速率是颗粒大小和水溶液饱和度的函数, 并得出结论, 纳米分散二氧化硅的溶解表现出很强的尺寸效应, 与块体相比会导致二氧化硅浓度显著提高。

Chaudhary<sup>[21]</sup>等人在不同条件下将 MgH<sub>2</sub> 与 Si 结合以获得两种反应物的不同微晶尺寸, 进行热分析和等温解吸获得反应动力学信息, 研究发现, 微晶尺寸和 Mg<sub>2</sub>Si 相生长的活化能之间存在很强的相关性。纳米粒子的动力学与它们相应的块体动力学大不相同<sup>[22]</sup>, 纳米颗粒的溶解通常与纳米材料的制备和应用有关, 但目前国际上关于纳米材料溶解动力学参数对尺寸的依赖性相关报道较为缺失。

本文通过复分解反应法, 并通过调控不同的反应条件, 制得不同粒径的纳米 BaMoO<sub>4</sub> 材料。测定了其在不同温度下不同粒径的纳米钼酸钡溶解速率, 在过渡态理论基础上结合溶解动力学原理构建动力学模型, 得到活化吉布斯自由能、活化熵、活化焓等数据, 进而得出粒径对纳米钼酸钡溶解动力学参数的影响规律。本工作为纳米钼酸钡提供了物理化学参数, 对于预测难溶盐类纳米材料溶解性质以及感光、催化、吸附等活性具有重要的指导意义。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验仪器与试剂

试剂: 二水合氯化钡、二水合钼酸钠、无水乙醇、无水柠檬酸、无水焦磷酸钠, 均为分析纯, 使用前未进行进一步纯化。

仪器：电导率仪（DDS-308 型）、X射线粉末衍射仪（MiniFlex 600）、磁力加热搅拌器（RT10）、恒温水浴槽（ED-19M）、真空干燥箱（DZF-6050）台式速冻冷冻离心机（H1850R）、洁盟牌超声波清洗机（JP020）。

### 1.2 实验部分

**纳米钼酸钡的制备：**分别称取 3.1235g 无水氯化钡与 3.6292g 二水合钼酸钠固体置于两个烧杯中，向烧杯中分别加入 50ml 蒸馏水配成溶液，向钼酸钠溶液中加入一定量的无水柠檬酸、无水焦磷酸钠，混合均匀后倒入三口烧瓶，在恒压滴定漏斗中加入氯化钡溶液，并加热至 60℃，再将氯化钡溶液滴加到溶液中使反应开始，反应一段时间后得到白色产物。将产物取出，用蒸馏水及乙醇清洗数次，再将样品产物于蒸发皿中 60℃ 真空干燥 6 小时，取出得到白色产物。

**纳米钼酸钡溶解速率探究实验：**启动电导率测量装置，预热 30 分钟，同时开启温控磁力搅拌器并预设至特定温度。取一个烧杯，精确量入 50mg 蒸馏水，随后将该烧杯置于磁力搅拌器上进行加热恒温。接着，精确称取 0.0100g 纳米级钼酸钡粉末，缓缓加入烧杯中的蒸馏水里，并立即开始监控溶液的电导率变化。当观察到电导率数值稳定不再波动时，记录结束。此实验将在不同温度条件下（具体为 288.15K、298.15K、308.15K、318.15K 及 328.15K）重复进行，且每次实验均采用不同粒径的纳米钼酸钡样品。

## 2 结果和讨论

### 2.1 BaMoO<sub>4</sub> 的 XRD 表征

通过 XRD 测得不同反应条件下制备的 BaMoO<sub>4</sub> 纳米材

料，图 1 为不同粒径下 BaMoO<sub>4</sub> 的 XRD 谱图，其衍射峰的位置与 BaMoO<sub>4</sub> 标准图谱（JCPDS 29—0193）完全一致，表明所制备的纳米 BaMoO<sub>4</sub> 纯度较高。

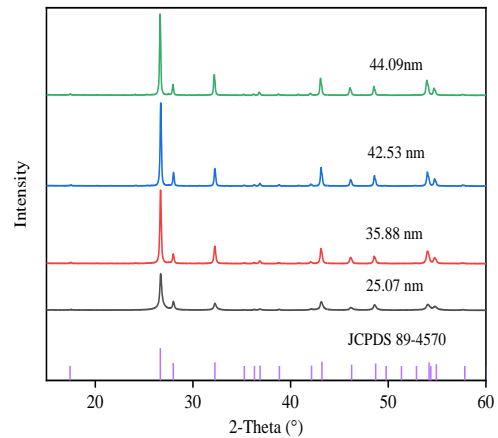


图 1 纳米钼酸钡的 XRD 图

### 2.2 不同粒径在不同温度下纳米 BaMoO<sub>4</sub> 的溶解动力学

通过测量了不同颗粒径的纳米 BaMoO<sub>4</sub> 溶解在水中以及在不同温度下的瞬时电导率，结合溶解热力学公式<sup>[22]</sup>得出不同温度下钡离子浓度  $c$  与溶解时间  $t$  的关系如图 2 所示。分析图 2 可知当粒径相同时，钼酸钡的溶解浓度随着温度的升高而增大；当温度相同时，钼酸钡达到溶解平衡的时间随着粒径的增大而减小。颗粒尺寸越小，比表面积越大，表面活性越高，溶解驱动力越大。

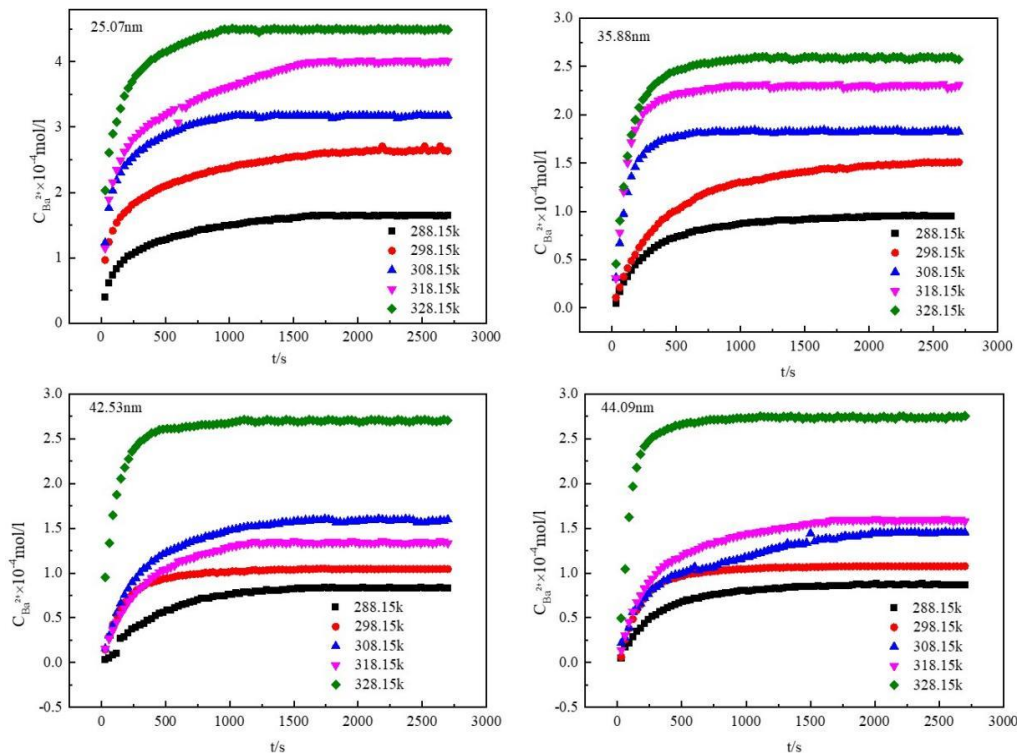


图 2 不同粒径钼酸钡在不同温度下钡离子浓度与溶解时间关系

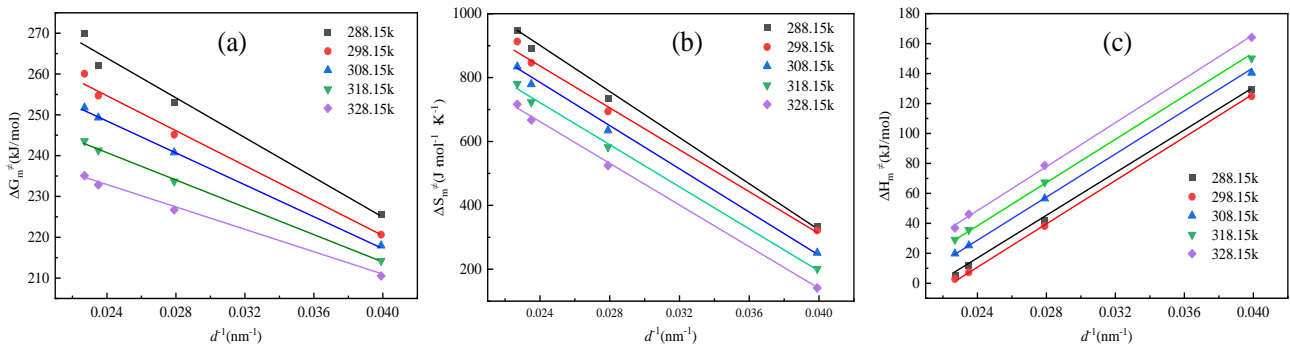


图3 钼酸钡溶解摩尔活化热力学函数与粒径倒数之间的关系

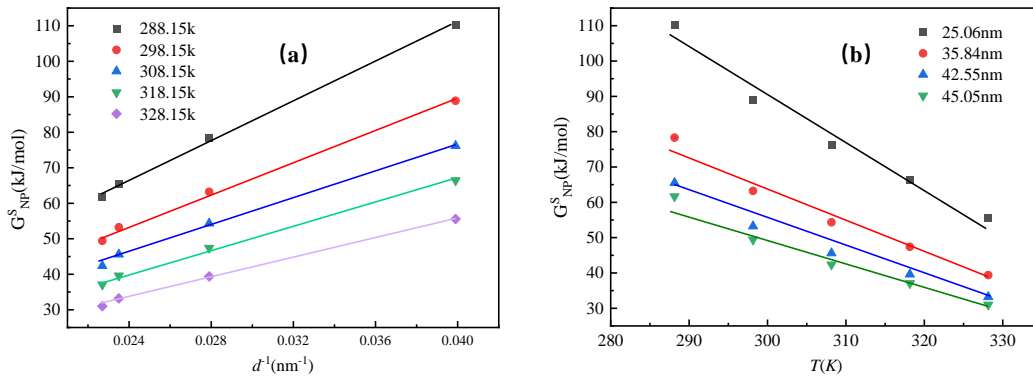


图4 偏摩尔表面 Gibbs 自由能与不同粒径倒数、不同温度的关系

### 2.3 粒径对动力学参数的影响

结合前述的溶解动力学的计算方法，得到不同温度、不同粒径的纳米钼酸钡溶解级数和溶解速率常数，并计算出不同温度和粒径下纳米钼酸钡溶解时的溶解摩尔活化 Gibbs 自由能、焓和焓，绘制了纳米钼酸钡在溶解过程中各个溶解摩尔活化热力学函数与粒径倒数之间的关系图，如图 3 所示。

通过对图 3 的深入分析，我们可以发现纳米钼酸钡的摩尔活化焓、活化 Gibbs 自由能以及活化焓均随着反应物粒径的减小而呈现降低的趋势。这一现象的根源在于纳米粒子所具有的高比表面积效应，它导致纳米粒子的势能相较于相应的块状材料更高。根据过渡态理论，当达到相同的过渡态时，纳米体系所需跨越的能量壁垒相较于块状材料更低。因此，随着粒径的减小，物质被活化所需的能量也随之减少，进而表现为活化焓、活化焓以及活化 Gibbs 自由能的降低。

偏摩尔表面 Gibbs 自由能由公式计算可得，偏摩尔表面 Gibbs 自由能与不同温度、不同粒径的倒数的关系，如图 4 所示。

通过对图 4 的仔细分析，我们可以观察到偏摩尔表面 Gibbs 自由能与粒径的倒数之间存在着显著的线性正相关关系。这意味着，随着粒径的不断减小，偏摩尔表面 Gibbs 自由能呈现出逐渐上升的趋势。这一现象的成因在于，虽然块状材料的溶解速率常数是恒定的，但纳米粒子

的溶解速率常数却会随着粒径的减小而显著提升。因此，粒径的减小导致了偏摩尔表面 Gibbs 自由能的增加。另外值得注意的是，偏摩尔表面 Gibbs 自由能还会随着温度的升高而有所降低。

### 3 结论

本文采用复分解法通过调控反应的温度、反应时间和反应物浓度等实验条件制备出不同粒径的纳米钼酸钡，通过电导法测定其在不同温度，不同粒径下的溶解速率，结合溶解度法、溶解动力学原理及化学动力学过渡态理论构建动力学模型计算出纳米钼酸钡的溶解动力学参数与表面热力学函数。结果表明：粒径对纳米材料的溶解动力学参数有着显著影响，溶解动力学参数与粒径倒数之前有着明显的线性关系或曲线关系。指前因子数的对数、表观活化能以及活化 Gibbs 自由能、焓、焓分别与纳米钼酸钡粒径的倒数呈线性相关，当温度一定时，随着粒径的减小，表观活化能、指前数因子和活化 Gibbs 自由能、焓、焓减小，速率常数和溶解级数增加。温度对溶解动力学参数有着一定的影响，速率常数的对数与温度的倒数呈明显的线性关系，该溶解过程遵循 Arrhenius 规律。随着温度的升高速率常数增大。本工作通过构建动力学模型探究了粒径对溶解动力学参数的影响规律，并推出表面热力学函数，为获取纳米材料动力学参数及表面热力学函数提供了参考。

基金项目：国家自然科学基金项目（No. 22263001，2187030521）；国家大学生创新创业训练计划项目

(No. 202210608147X, 202210608130, S202310608149X)。

[参考文献]

- [1] Yu, N. F.; Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Huang, L.; Xiao, J.; Wen, Y. H.; Sun, S. G. Advances and prospects of porphyrin derivatives in the energy field[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53(20):097-101.
- [2] Hu, C.; Chen, R.; Zheng, N. Chemical insights into interfacial effects in inorganic nanomaterials[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(50):2006159.
- [3] Goyal, M.; Goyal, V. Effect of size and temperature on vacancy concentration in nanomaterials[J]. *Pramana*, 2021, 95(3):22-23.
- [4] Yu, W.; Dong, Q.; Yu, W.; Qin, Z.; Nie, X.; Wan, Q.; Chen, X. Preparation of halloysite/Ag<sub>2</sub>O nanomaterials and their performance for iodide adsorption[J]. *Minerals*, 2022, 12(3):99-100.
- [5] Aguilar, N. Aparicio, S. Theoretical Insights into CO<sub>2</sub> Adsorption by MoS<sub>2</sub> Nanomaterials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019(43):6338-6350.
- [6] Rahman, M. M. Alam, K. Clean energy, population density, urbanization and environmental pollution nexus: Evidence from Bangladesh[J]. *Renewable Energy*, 2021(172):1063-1072.
- [7] Kustov, L. M. Catalysis by hybrid nanomaterials[J]. *Molecules*, 2021, 26(2):99-100.
- [8] Gómez-López, P.; Puente-Santiago, A.; Castro-Beltrán, A.; Santos do Nascimento, L. A.; Balu, A. M.; Luque, R. Nanomaterials and catalysis for green chemistry[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020(24):48-55.
- [9] Zhang, Q. Yang, X.; Guan, J. Applications of magnetic nanomaterials in heterogeneous catalysis[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(8):4681-4697.
- [10] Percebom, A. M. Towsend, V. J.; de Paula Silva de Andrade Pereira, M.; Pérez Gramatges, A. Morphology-dependent sensing performance of CuO nanomaterials[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2018(12):8-14.
- [11] Li, N.; Li, Q.; Guo, X.; Yuan, M.; Pang, H. Controllable synthesis of oxalate and oxalate-derived nanomaterials for applications in electrochemistry[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019(372):551-571.
- [12] Rodgers, A. N. J.; Rabiou, A. K.; Toth, P. S.; Adams, R. W. Dryfe, R. A. W. Assembly and electrochemistry of carbon nanomaterials at the liquid-liquid interface[J]. *Electrochimica Acta*, 2019(308):307-316.
- [13] Frohlich, E. "Biology and Medicine": A Section of Nanomaterials Addressing Interactions of Nanomaterials with All Forms of Life[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2021, 11(9):34-35.
- [14] Shin, T. H.; Cheon, J. Synergism of Nanomaterials with Physical Stimuli for Biology and Medicine[J]. *Acc Chem Res*, 2017, 50(3):567-572.
- [15] Alencar, L. D. S. Mesquita, A.; Feitosa, C. A. C.; Balzer, R.; Probst, L. F. D.; Batalha, D. C.; Rosmaninho, M. G.; Fajardo, H. V.; Bernardi, M. I. B. Preparation, characterization and catalytic application of Barium molybdate (BaMoO<sub>4</sub>) and Barium tungstate (BaWO<sub>4</sub>) in the gas-phase oxidation of toluene[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(5):4462-4469.
- [16] 甯红波, 李泽荣, 李象远. 燃烧反应动力学研究进展[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(1):131-153.
- [17] Hashemi, H.; Babaei, S.; Mohammadi, A. H.; Naidoo, P.; Ramjugernath D. Experimental study and modeling of the kinetics of refrigerant hydrate formation[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2015(82):47-52.
- [18] Luo, X.-L.; Wang, M.-J.; Yun, L.; Yang, J.; Chen, Y.-S. Structure-dependent activities of Cu<sub>2</sub>O cubes in thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016(90):1-6.
- [19] Chaudhary, A.-L.; Sheppard, D. A.; Paskevicius, M.; Pistidda, C.; Dornheim, M.; Buckley C. E. The dissolution rates of SiO<sub>2</sub> nanoparticles as a function of particle size[J]. *Acta Materialia*, 2015(95):244-253.
- [20] 汤焕丰, 黄在银, 肖明, 梁敏, 陈栎莹. 立方体纳米氧化亚铜反应动力学的理论及实验研究[J]. *物理化学学报*, 2016(12):2891-2897.

通讯作者简介: 黄在银 (1952—), 男, 湖北巴东人, 广西民族大学教授, 主要从事纳米材料的制备及应用的研究。