

Nano System Thermodynamics Research Progress

Jiangyuan Qiu¹, Huanfeng Tang¹, Ming Xiao¹, Ting Wan¹, Biyuan Xiao¹, Zaiyin Huang^{1,2,3*}

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

²Key Laboratory of Forest Chemistry and Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning Guangxi

³Key Laboratory of Food Safety and Pharmaceutical Analytical Chemistry, Guangxi Colleges and Universities, Nanning Guangxi

Email: *huangzaiyin@163.com

Received: Apr. 28th, 2017; accepted: May 11th, 2017; published: May 17th, 2017

Abstract

Nanometer materials refer to the small particles system in size of 1 - 100 nm, because of its unique performance, are widely studied. This paper summarizes the latest progress in the study of thermodynamic properties of nano system, mainly from the system of nano particles in the dissolution, adsorption, phase change process of particle size on its thermodynamic properties such as regularity, and the thermodynamic properties of nanomaterial reaction which obtained by combining experiment principle and technical methods with theoretical model is expounded, and the development direction of research on nanometer system thermodynamic properties and the application foreground is prospected.

Keywords

Nano System, Thermodynamics, Particle Size, Thermodynamic Function, Thermodynamic properties

纳米体系热力学研究新进展

邱江源¹, 汤焕丰¹, 肖明¹, 万婷¹, 肖碧源¹, 黄在银^{1,2,3*}

¹广西民族大学化学化工学院, 广西 南宁

²广西林产化学与工程重点实验室, 广西 南宁

³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4月28日; 录用日期: 2017年5月11日; 发布日期: 2017年5月17日

*通讯作者。

文章引用: 邱江源, 汤焕丰, 肖明, 万婷, 肖碧源, 黄在银. 纳米体系热力学研究新进展[J]. 纳米技术, 2017, 7(2): 29-39. <https://doi.org/10.12677/nan.2017.72004>

摘要

纳米材料指由尺寸在1 - 100 nm的微小颗粒组成的体系, 因其独特的性能而受到广泛的研究。本文总结了纳米体系热力学性质研究的最新进展, 主要从纳米体系中纳米颗粒在溶解、吸附、以及相变化等过程中粒径对其热力学性质的影响规律以及介绍通过多种实验原理和技术方法并结合理论模型获取纳米材料反应的热力学性质的研究进行阐述, 并对纳米体系热力学性质研究的发展方向和应用前景进行了展望。

关键词

纳米体系, 热力学, 粒径, 热力学函数, 热力学性质

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

1981年德国学者 Gleiter 提出纳米材料的概念, 并首次成功的获得了人工制备的纳米晶体[1]。纳米材料是指在三维空间中至少有一维尺寸在 1 - 100 nm 范围内或者是由它们作为基本单元组成的材料[2]。这种独特的结构特征(含有大量的内切面)赋予了它具备异乎寻常的特性(小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等)。这些性能会产生巨大的经济效益, 能极大的改善人们的生活条件, 因此人们对其进行了广泛的研究, 其中涉及到力学、光学、电学、磁学、以及生命科学等诸多领域, 并取得了丰硕的成果 [3] [4] [5] [6] [7]。

纳米热力学最早是由美国桑尼亚州立大学的 chamberlin [8]教授在 2000 年正式使用, 而纳米热力学理论则是由 Hill 教授提出的, 并倡导积极参与纳米尺寸热力学的研究。他的一系列工作奠定了纳米热力学的基础, 并为传统热力学的发展提供的新的契机[9] [10] [11]。纳米材料因有高浓度界面及原子能级等特殊结构, 使性质不同于常规材料和单个分子。当材料的尺寸降至纳米级别, 其表面原子数将会急剧的增加, 使原子或分子的扩散能垒降低, 这种结构特征导致其热力学性质与相应的常规材料相比有明显的差异[12], 纳米材料的热力学性质能够极大的影响纳米材料的吸附、溶解、相变、催化、传感、自组装、以及参与化学反应等热力学、动力学、电化学等诸多性能[13]-[22]。

而其尺寸与形貌是影响各种热力学性质如晶格参数、界面能、界面应力、结合能、熔点、溶解焓、溶解熵、热容以及参与反应时反应体系的化学平衡、热稳定性以及热力学函数的重要原因。因此研究纳米颗粒的粒径对其热力学性质的影响规律和建立科学的理论技术方法来获取纳米颗粒的热力学性质, 以及对未来如何研究纳米体系的热力学性质的思考是目前面对的迫切问题。近年来, 科学工作者在纳米热力学领域研究取得很大进展; 研究了纳米颗粒与热容之间的热力学函数关系, 建立了表征和描述纳米材料的热力学模型、提出了普适无自由度参数热力学模型, 确定了熔化温度、熔化熵、界面能、界面应力等热力学函数在热力学理论方面新的尺寸变量, 研究了金属纳米晶的制备及热力学性质, 探究了纳米材料原位生长机理, 测定了纳米材料的热力学性质等取得了一系列的突破性的国际领先成果 [23]-[28]。

2. 纳米材料的溶解热力学性质

溶解度是物体材料的一个重要物理的性质，纳米材料因其独有的四大效应，导致其溶解性质和与相应的传统块体材料之间存在巨大的差异[29]。近年来，随着纳米材料的高速发展其溶解性质也受到了极大的关注。早在 1981 年，Patrilya [30]通过对大块体材料的热力学性质与其对应的微粒材料的热力学性质进行了对比，提出了 Thompson-Kelvin 定律。此后有许多的研究表明：纳米材料随着颗粒粒径的减小，其溶解度增大[31] [32]。2006 年，Fan 用热力学参数研究了晶体的溶解度与溶解积关系发现晶体的溶解度大于其溶解积[33]。2007 年，Jeffrey D. Rimer [34]用 X 射线小角散射和微量热技术研究了纳米 SiO₂ 纳米颗粒的溶解性质获取了其溶解速率与反应焓。2011 年，王国承[35]从理论上推导了 Al₂O₃ 纳米颗粒在铁液中的元素平衡溶度积与颗粒的尺寸之间的关系，结果表明：随颗粒尺寸的减小，平衡溶度积逐渐增加，而且粒径越小，平衡溶度积变化率越大。2014 薛永强[36] [37]首先在理论上研究了粒径对纳米颗粒溶解的平衡常数和溶解热力学函数的影响规律；通过对溶解体系的吉布斯函数中引入表面变量(认为总的吉布斯函数是温度、压力、物质的量和各界面的表面积函数)；并以球形无内孔纳米颗粒为例从理论上推导出了其溶解平衡常数和溶解热力学函数分别与纳米颗粒的粒径间的热力学关系式：

$$\ln K = \frac{6\sigma V_m}{RTd} \left[1 + \frac{T}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \right] + C_1, \quad \Delta G_m^s = \sum_B V_B \frac{2\sigma M_B}{\rho_B r_B}, \quad \Delta S_m = \Delta S_m^b - \frac{2V_B M_B}{\rho_B r_B} \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial T} \right)_p,$$

$$\Delta H_m = \Delta H_m^b + \frac{2V_B M_B}{\rho_B r_B} \left[\sigma_B - T \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial T} \right)_p \right],$$

(K 为反应速率常数, σ 为表面张力, T 为温度, 为 V_m 摩尔体积, C_1 为只于温度有关的常数、 V_B 为 B 组分的化学计量数、 ρ_B 为密度、 r_B 为半径)；在理论中发现纳米颗粒的粒径对其溶解热力学性质具有明显的影响；随着纳米颗粒的粒的半径减小，其溶解的标准平衡常数增大，标准溶解吉布斯自由能、标准溶解焓以及标准溶解熵均减小；并且均分别与其粒径的倒数呈良好的线性关系。其次，在试验中以纳米硫酸钡和纳米铜的溶解为体系，从实验上通过在不同温度下，测定不同粒径纳米硫酸钡在水中的溶解度和不同粒径纳米铜在稀酸中的溶解度；进而获取了不同粒径纳米硫酸钡、纳米铜的溶解平衡常数、溶解热力学性质等参数，研究了粒径对其溶解热力学性质的影响规律。最后，将实验得到的粒径对平衡常数、溶解热力学函数参数的影响规律与理论推导的结论进行了比较，结果发现其验结果与纳米溶解热力学理论相符合，并认为其主要原因归功于纳米颗粒巨大的表面能。

3. 纳米材料的吸附热力学

吸附是纳米材料重要的特性之一，广泛的用于环境保护，生物医药，多相催化以及微电子等诸多领域。目前关于纳米材料的吸附热力学研究报道主要有以下三个方面：(1)运用量子化学技术来计算物质的吸附能。倪哲明[38]用 CNDO/2 半经验量子化学方法计算了 MgO 对 CH₃OH 的吸附情况，通过分析吸附态的能量结果发现；计算结果与实验结果一致。来蔚鹏[39]采用无内孔的纳米球形颗粒金刚石(碳原子数从几个到几百个)吸附 CO 来模拟计算探索粒径对吸附的影响规律。结果发现：纳米金刚石的粒径对 CO 在其表面的吸附有重要的影响；吸附能的绝对值随粒径的增大而减小，且随着粒径的增大吸附能绝对值减小的趋势逐渐趋于一定值。吸附能绝对值的对数与粒径成线性关系，其实验结果与量子化学法计算的结果高度吻合。高晟[40]使用纳米材料吸附苯溶液，研究了 MgO 纳米材料的粒径对其吸附热力学性质的影响规律。结果表明，纳米 MgO 的粒径对吸附标准平衡常数、标准摩尔吸附吉布斯自由能变、标准摩尔吸附焓变和标准摩尔吸附熵变均有较大影响；并且随着纳米氧化镁粒径的减小，吸附标准平衡常数增大，标准摩尔吸附吉布斯自由能变、标准摩尔吸附焓变和标准摩尔吸附熵变均降低。(2)是用实验所得的数据来拟合几种常见的等温吸附模型(Langmuir、Freundlich、Temkin 和 D-R 模型等)；然后根据拟合模型估算出吸附体系的吉布斯函数和焓，来说明纳米吸附的热力学问题。郝存江[41]采用溶胶-凝胶法制备出了

γ - Al_2O_3 吸附材料, 发现该吸附符合 Freundlich 等温吸附模型。梁美娜[42]也研究了纳米 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对 As 的吸附情况, 发现该吸附符合 Langmuir 吸附模型。Boparai [43]研究了纳米零价铁对 Cd^{2+} 的吸附, 实验结果表明 Langmuir 模型与 Temkin 模型都能很好地描述该吸附过程, 同时也估算出该吸附的焓、熵和吉布斯函数。Yoon [44]研究了磁性纳米 Fe_2O_3 吸附磷酸盐的平衡和热力学性质, 发现符合 Freundlich 和 Redlich-Peterson 吸附等温方程, 同时还发现升温有利于该吸附, 且是自发的、吸热的过程。熊振湖[45]研究了磁化多壁碳纳米管对水中的双氯芬酸吸附过程。结果表明, 双氯芬酸的吸附量随磁性多壁碳纳米管的投加量的增加而增大, 而且吸附剂量增加到一定阶段后, 双氯芬酸的吸附量达到平衡; 并通过实验确定了 Langmuir 和 Freundlich 等温线的线性相关系数与标准偏差, 结果发现 Langmuir 等温线与实验数据有很好的拟合度。(3)从理论和实验相结合来研究粒径对纳米吸附热力学的影响。薛永强[46]首先研究并定义了纳米材料吸附前后的化学势。推导出吸附吉布斯函数、吸附熵、吸附焓以及吸附平衡常数分别与纳米材料的粒径之间的热力学关系式。结果表明: 粒径对纳米吸附的热力学性质有重要的影响, 而影响的实质可归因于吸附前后表面张力差和粒径(比表面积)两者的共同作用; 当减小纳米材料的粒径, 其吸附吉布斯函数减小, 而吸附焓、吸附熵以及吸附平衡常数均增大。而其中的吸附焓、吸附熵的变化还受纳米材料吸附前后表面张力温度系数差的影响。在实验上用多个吸附体系: 纳米 ZnO 吸附 Cu^{2+} 、纳米 TiO_2 吸附 Ag^+ 等, 系统地研究了粒径对吸附热力学的影响规律。结果表明: 粒径对纳米吸附过程的热力学性质均有显著影响; 当粒径减小时, 标准吸附平衡常数增加, 而标准摩尔吸附吉布斯函数降低; 标准摩尔吸附焓和标准摩尔吸附熵对于纳米 ZnO 吸附体系是随粒径的减小而增加, 对于纳米 TiO_2 吸附体系则是随粒径的减小而减小; 并且标准摩尔吸附吉布斯函数、标准摩尔吸附焓、标准摩尔吸附熵以及标准吸附平衡常数的对数均与粒径的倒数有良好的线性关系。这些影响规律与其推导出纳米吸附热力学理论一致, 其中纳米 TiO_2 吸附过程的粒径影响规律与量子化学模拟结果基本一致。并认为这些理论与规律对于吸附理论的发展具有重要的科学意义, 对于解决纳米材料领域中所涉及到的纳米吸附问题具有重要的指导作用。

4. 纳米材料的相变化热力学

相变是材料的重要物理性质之一。研究纳米材料的相变对于纳米材料的性能研究具有重要的意义。早在 1909 年 Pawlow[47]就发现小颗粒的熔点与其粒径间有重要关系, 并提出了直径为 d 的球形熔解理论公式, 从理论上预言小颗粒的熔点较低, 但是该理论计算值与实际情况相差较大, 后来在其基础上 Hanszen [48]对其进行了改进, 取得了一定的成效但仍然不理想。1923 年, Rie [49]通过假定小颗粒在熔化平衡时, 固体颗粒是分散相, 而液体为连续相, 导出了纳米颗粒熔点与粒径的关系式。1948 年, Reiss [50]假设颗粒融化是颗粒的固相与周围液相两相相平衡的过程, 引入了厚度参数, 导出了纳米颗粒熔点与粒径的关系式。随后又有许多科学工作者推导出了相类似的理论模型, 但对粒径小于 10 nm 的颗粒理论与实验间依然存在很大的差别[51]-[58]。1954 年, Takagi [59]通过实验探索了不同粒径的 Pb、Bi、Sn 等金属对应的熔点变化, 拉开了纳米体系中熔点与粒径大小之间关系的大门。1965 年, Garvie [60] [61] [62]对 ZrO_2 马氏体相变的研究, 确定了在室温条件下尺寸效应对纯 t - ZrO_2 的稳定性所起到的作用。1967 年, Wronski [63]分别通过实验和近似公式计算到了不同粒径下锡的熔点, 结果表明: 锡的熔点随粒径的降低而降低。1996 年, Onushchenko [64]发现当粒径大于 10 nm 时, 熔点与粒径的倒数成线性关系。2000 年, 张志[65]在理论上将 Lindemann 熔化准则应用于研究纳米晶体的熔化行为, 推导出了一个能够描述纳米晶体的熔化温度与尺寸之间关系的模型, 通过定义低维晶体的临界尺寸与维数之间的关系, 该模型适用于研究不同形状的纳米晶体的熔化, 并且具有简单、无任何不确定参数以及应用方便等特点。2004 年, Barnard [66] [67] [68] [69] [70]等发展出了一套可以用来计算任何形状纳米材料热力学稳定性的热力学模型, 用该模型

描述了各种形状的 α -TiO₂ 与 r -TiO₂ 纳米粒子的最小能量以及表面经过处理过的 α -TiO₂ 和 r -TiO₂ 发生相变的临界尺寸。同时，他们也计算了 t -ZrO₂ 与 m -ZrO₂ 纳米晶体最小能量和稳定性，以及 ZnO 纳米带的生长和发生的相变，实验结果也证实了他们模型预测的准确性。2005 年，薛永强等[71]在纳米体系相变理论的研究中，将经典的相平衡理论与表面热力学理论结合起来，利用相平衡时化学势相等的原理，经过两条路线严格的热力学理论推导，导出了两个描述纳米体系任两相间相变的普遍化的热力学方程，纳米相变的 Clapeyron 方程与纳米体系相变的 XL 方程。然后分别将这两个方程应用于目前应用最广的纳米颗粒熔化的 Pawlow 模型、Reiss 模型和 Rie 模型，并通过计算与实验结果进行了比较其纯理论计算结果在全部粒径范围内均与实验值吻合很好。2013 年，吉林大学赵明教授[72] [73] [74] [75] [76]课题组在现有的理论模型基础上[77] [78] [79] [80]，根据熔化尺寸效应热力学模型，深入的做了以下工作：(1)讨论了形状、粒径、维度以及成分等对双金属纳米晶体的熔化温度的影响规律，发现两种转变温度均随着粒径的减小和形状因子的增加而下降，认为这主要因素是其表面积。在对 Au Pt 纳米颗粒的熔化转变的研究中，发现随着 Pt 元素含量的增加其熔化温度逐渐升高，认为是原子结合能和纳米颗粒形成热导致这一原因。(2)建模描述了被纳米微孔束缚的液晶材料其熔化与凝固转变温度的尺寸效应。熔化和凝固转变温度都随着纳米孔的减小而降低，其原因是由液晶体的表面积比增加导致的。还发现转变温度直接依赖于界面间的氢键密度。当破坏界面处的氢键，减小氢键密度，从而削弱了氢键对液晶分子的钉扎效应，最终降低了转变温度。根据研究发现，通过改变界面处的氢键密度实现了对纳米微孔束缚的液晶材料的相变温度的调控。(3)研究了透明半导体 In₂O₃ 纳米晶体由体心立方方向斜方六面体结构的固-固转变过程。发现临界转变温度与临界压力都随着尺寸的减小而下降，前者很好的印证了实验结果的正确性，而后者与相关实验结果大不相同。认为表面能和表面应力在相变中有着重要的作用。(4)发展了统一的理论模型来评估相变压力随尺寸减小的变化趋势。得出相变压力随尺寸的变化趋势可以通过比较两相的表面能，表面应力及原子单位体积来进行判断。

5. 纳米材料的化学反应热力学

在化学反应过程中，由于物质的表面能也参与了化学反应，从而反应体系中分散相的粒径一定会影响化学反应的热力学性质。1991 年，薛永强[81]提出了纳米颗粒粒径对反应的热力学性质的影响，从热力学理论推断出高分散体系的反应是由体相和表相组成。1997 年 xiaoping [82]研究了太酸钡微粒的晶型和反应焓变的关系，发现小微粒晶胞参数的比率和反应焓变均比较小。同年，薛永强[83] [84]从热力学上研究了粒径对煤粉燃烧的影响，提出了积分燃烧热和微分燃烧热的新概念；研究发现，对于块状物质，其积分燃烧热和微分燃烧热相同，对于高分散的纳米微粒，其积分燃烧热不同于微分燃烧热。1999 年，jiangQ [85] [86] [87]研究了纳米材料的热力学函数，提出了普适无自由参数热力学模型，确定了熔化焓、熔化熵、界面能等热力学函数。2001 年谭志诚[88] [89]研究了纳米材料的热容等热力学性质，建立了表征和描述纳米材料的热力学模型，计算了以 289.15K 为基准的熵，焓，Gibbs 自由能等热力学函数。2004 年齐红卫[90] [91]研究了金属纳米微粒热力学性能的形貌效应并提出了形貌因子。2005 年薛永强[71]在其导出的纳米体系化学反应的热力学理论的基础上，提出了纳米体系化学反应的吉布斯函数差导出了纳米体系化学反应自发进行和达到平衡的判据以无内孔球形颗粒为模型，建立了化学反应的表面吉布斯函数、纳米体系单一分散相的化学反应摩尔反应焓、摩尔反应熵以及反应平衡常数并从理论上可以得出反应分散相颗粒的粒径越小，摩尔反应焓越小、摩尔反应熵越小。认为是由于反应物的表面能参与了化学反应，使摩尔反应热减小、表面熵增大，即放出的热量增多、摩尔反应熵减小。并以纳米氧化铜的反应实验加以说明，实验结果与理论结果很好的符合。同年宋晓艳[92]等研究了金属纳米晶材料的热力学特性，并进行了计算机模拟仿真实验。2007 年，欧阳刚等[93]从理论上系统的研究了纳米材料和纳米结构的表面与

界面的热力学性质及其尺度效应。2009年起黄在银课题开始致力于纳米材料的热力学性质研究，根据纳米材料原位生长的特点；通过使用微量热技术研究了不同形貌的纳米材料在生长过程中的热力学信息，测定了双微乳液中钼酸钡、钼酸镉等纳米材料的原位生长的标准活化吉布斯自由能，并结合吸热、放热讨论了过程机理[94] [95]。随后结合规定热力学函数的特点，通过设计以块体材料为参考基准的获取纳米标准热力学函数的循环原理，采用微量热技术和电化学技术结合化学反应的过渡态理论和电化学理论，提出了多种实验原理和技术方案测定了纳米材料的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵和标准摩尔生成 Gibbs 自由能[96]-[102]：(1)滴定量热法；(2)平衡常数法；(3)溶解热力学法和吸附热力学法；(4)电化学法；(5)过渡态理论法。在此基础上结合表面热力学函数的特征，根据纳米粒子的表面 Gibbs 自由能是整体 Gibbs 自由能的一部分，解决了整体 Gibbs 自由能，也就间接解决了表面 Gibbs 自由能这一指导思想，通过设计热化学循环，结合化学反应的热力学原理和化学动力学的过渡态理论分别求出纳米材料和块体材料的活化焓、活化熵和活化 Gibbs 自由能，二者之差就是纳米材料和块体材料热力学函数差，查出块体材料的热力学函数，便可获取纳米材料的整体热力学函数，再测定纳米材料的比表面积，即可得到纳米材料的表面热力学函数[103]。建立了四种实验方法[104]：(1)化学反应热力学方法；(2)化学动力学的过渡态理论方法；(3)Arrhenius 方程结合过渡态理论方法；(4)电化学原理；研究了八面体钼酸钙纳米饼的比表面 Gibbs 自由能、比表面焓和比表面熵；研究了八面体钼酸镉的比表面 Gibbs 自由能、比表面焓、比表面熵的温度效应和粒径效应，并发现了比表面热容的临界尺寸效应；导出了多种理论的热动力学方程：(1)化学反应反应热力学理论模型；根据不同形貌结合表面化学势推导的纳米体系多相过程

的热力学理论模型理论；立方体、正四面体、正十二面体分别为： $\Delta_r G_m^s = \sum_B v_B \mu_B^s = \sum_B v_B \frac{4\sigma_B M_B}{\rho_B l_B}$ 、

$$\Delta_r G_m^s = \sum_B v_B \mu_B^s = \sum_B v_B \frac{4\sqrt{6}\sigma_B M_B}{\rho_B l_B}、\Delta_r G_m^s = \sum_B v_B \mu_B^s = \sum_B v_B \frac{8\sqrt{25+10\sqrt{5}}\sigma_B M_B}{3\sqrt{15+7\sqrt{5}}\rho_B l_B}$$
 (2)结合化学反应动力学理

论和过渡态理论推导的不同形貌的活化能理论模型：有立方体、八面体、十二面体分别为

$$E_a = E_a^b - \frac{4\sigma_B M_B}{\rho_B l_B}、E_a = E_a^b - \frac{6\sqrt{6}\sigma_B M_B}{\rho_B l_B}、E_a = E_a^b - \frac{12\sqrt{25+10\sqrt{5}}\sigma_B M_B}{15+7\sqrt{5}\rho_B l_B}$$
 (其中 σ_B 为表面张力、 M_B 为

摩尔质量分数、 ρ_B 为密度、 l_B 为边长、 $\Delta_r G_m^s$ 为纳米表面摩尔吉布斯自由能、 E_a 纳米反应为活化能)。研究了钼酸钙的摩尔表面热力学函数的粒径效应，并采用过渡态理论研究了不同晶面的热力学能，并与将热力学能与催化性质相互关联[105]。2015年，郭少辉[106]在原有的无内孔球形得球形纳米颗粒的摩尔表面焓理论上将界面变量引入到纳米颗粒的吉布斯函数中，系统地推导出不同形貌(球形、立方体、棒状和片状)纳米颗粒的表面热力学性质及其热力学性质分别与其粒径间的热力学关系式，包括摩尔表面吉布斯能、摩尔吉布斯能、摩尔表面焓、摩尔焓、摩尔表面熵、摩尔熵、恒压摩尔表面热容和恒压摩尔热容；将 Young-Laplace 方程首次应用于固体纳米粒子，导出了固体纳米颗粒的附加压力，进一步推导出固体纳米颗粒的摩尔表面能、摩尔内能、恒容摩尔表面热容、恒容摩尔热容。其次，并用量子化学计算方法，根据铁和银的单晶胞参数，构建出一系列不同粒径、不同形貌的纳米铁簇和纳米银簇模型；采用半经验方法 PM6 分别对纳米铁簇和纳米银簇的热力学性质进行了计算，得到了不同粒径、不同形貌纳米团簇的摩尔吉布斯能、摩尔焓、摩尔熵、摩尔内能和恒容摩尔热容，并讨论了粒径和形貌对这些热力学性质的影响规律。结果发现：不同粒径、不同形貌(球形、立方体、棒状、片状)的 Fe 簇和 Ag 簇的模拟结果，与纯纳米颗粒的热力学性质方程相一致。随着纳米颗粒粒径的减小，其摩尔吉布斯能、摩尔焓、摩尔熵和摩尔内能增加，恒容摩尔热容则随着粒径的减小而缓慢较小，粒径效应明显，计算结果和理论方程相互验证，同时发现对于 Fe 簇和 Ag 簇，其形貌对热力学性质的影响不大，形貌效应不明显。

6. 展望

纳米技术是本世纪经济增长的一台主要发动机，科学界普遍认为：她将成为超过网络技术和基因技术的决定性技术，并将成为最有前途的材料。它所具有的独特物理化学性质，在化工、环保、材料、能源、电子、农业及生命科学的领域展现出广阔的应用前景，受到世界各国的极大青睐，一场围绕着纳米科技新的革命正在上演。

纳米材料的表面物理化学效应是由纳米材料综合的表面热力学性质决定的。纳米材料的小尺寸及表面特殊的结构决定了实验测定非常困难，而热力学性质与其催化、吸附、传感、自主装等物理化学性质密切相关，因此发展科学的物理化学原理和实验方法是迫切要求。其中化学方法主要是通过化学反应获取纳米材料的热力学性质如设计热力学循环，微量热法、电化学法已经取得了一定的发展，进一步的研究可以从五个方面展开：(1)通过设计电化学联用系统，采用温度和电参数控制纳米材料的生长，用电化学和热动力学两种方案同步测定其规定热力学函数。(2)通过建立理想的形貌、尺寸纳米材料的热力学理论模型，尤其是涉足于量子点和二维材料其形貌结构与热力学性质的关系。(3)通过对规定热力学函数的测定预测纳米材料的物理化学性质，结合实验进行验证。物理方法获取的热力学函数，如相变法、融化法、溶解法、吸附法、分解法等目前已经发展了无内孔球形纳米材料的尺寸与热力学函数的关系理论模型，对于一维、二维、或者三维，如纳米线、纳米管、量子点、亚纳米材料、薄膜、超薄类石墨烯结构材料的物理方法获取热力学性质与尺寸关系的热力学理论模型；通过建立理论模型、量子计算方法以及结合实验测定相互作用证来研究纳米材料的热力学性质和物理方法和化学方法相结合获取纳米材料热力学性质。(4)通过对纳米材料的缺陷调控探索缺陷对其热力学性质的影响规律，以及对半导体纳米材料的带隙宽度进行调控，获取纳米材料的带隙对其热力学性质的影响。(5)将纳米材料的热谱信息与其光谱信息相互关联，探求热谱信息和光谱信息之间存在关系。

纳米材料广阔的应用前景决定了纳米材料热力学研究的重要性，而纳米材料的热力学性质与纳米材料的诸多特性紧密相连。涉及到纳米材料的特性，必然会联系到其热力学性质。尽管对于对于纳米材料热力学性质的测定目前还缺乏普世的方法。但毫无疑问，会不断发展并日臻完善，并将为指导材料合成和应用发挥重要作用学研究的重要性。随着人们对纳米材料的研究深入，纳米材料的热力学性质的研究必然也会蓬勃发展。

基金项目

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

参考文献 (References)

- [1] Gleiter, H., Hansen, N. and Horsewell, A. (1981) Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures. *Proceedings of the 2nd RIS International Symposium on Metallurgy and Materials Science*, Roskilde, 1 July 1981, 15-21.
- [2] Gleiter, H. (1995) Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives. *Nanostructured Materials*, **6**, 3-14.
- [3] Koch, C.C. (1998) Nanostructured Materials for Structural Applications: Promise and Progress. In: Srivatsan, T.S. and Khor, K.A., Eds., *Proceeding of Fabric and Advanced Materials*, Vol. 7, Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 497-507.
- [4] Andrievski, R.A. (1998) State-of-the-Art and Perspectives in Pariculate Nanostructured Materials. *Materials Science forum*. Trans Tech Publications, Stafa-Zurich, Vol. 282, 1-10.
- [5] Gleiter, H. (1997) Nanostructured Materials. *Journal of Metals*, **33**, 165-174.
- [6] Siegel, R.W. (1997) Mechanical Properties of Nanophase Materials. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications,

- Stafa-Zurich, Vol. 235, 851-860.
- [7] Guo, Z., Zou, Y., He, H., *et al.* (2016) Bifunctional Platinated Nanoparticles for Photoinduced Tumor Ablation. *Advanced Materials*, **28**, 10155-10164. <https://doi.org/10.1002/adma.201602738>
- [8] Chamberlin, R.V. (2000) Mean-Field Cluster Model for the Critical Behaviour of Ferromagnets. *Nature*, **408**, 337-339. <https://doi.org/10.1038/35042534>
- [9] Hill, T.L. (2001) Nano Seconds-Perspective: Nanothermodynamics. *Nano Letters*, **1**, 111-112. <https://doi.org/10.1021/nl010010d>
- [10] Hill, T.L. (2001) Extension of Nanothermodynamics to Include a One-Dimensional Surface Excess. *Nano Letters*, **1**, 159-160. <https://doi.org/10.1021/nl010009e>
- [11] Hill, T.L. (2001) A Different Approach to Nanothermodynamics. *Nano Letters*, **1**, 273-275. <https://doi.org/10.1021/nl010027w>
- [12] 世敏, 祖勋. 晶纳米材料制备技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 22-26.
- [13] Criado, J.M. and Ortega, A. (1992) A Study of the Influence of Particle Size on the Thermal Decomposition of CaCO_3 by Means of Constant Rate Thermal Analysis. *Thermochimica Acta*, **195**, 163-167.
- [14] Fu, Q.S., Xue, Y.Q., Cui, Z.X., *et al.* (2014) Study on the Size-Dependent Oxidation Reaction Kinetics of Nanosized Zinc Sulfide. *Journal of Nanomaterials*, **2014**, 132.
- [15] Yang, Y., Xue, Y., Cui, Z. and Zhao, M. (2014) Effect of Particle Size on Electrode Potential and Thermodynamics of Nanoparticles Electrode in Theory and Experiment. *Electrochimica Acta*, **136**, 565-571.
- [16] Wen, Y.Z., Xue, Y.Q., Cui, Z.X., *et al.* (2015) Thermodynamics of Nanoadsorption from Solution: Theoretical and Experimental Research. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **80**, 112-118.
- [17] 刘作娇, 范高超, 李星星, 等. 不同形貌 Ag_3PO_4 的表面自由能及原位光催化过程的热力学和动力学参数[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(2): 212-214.
- [18] Zhou, Z.Y., Tian, N., Li, J.T., *et al.* (2011) Nanomaterials of High Surface Energy with Exceptional Properties in Catalysis and Energy Storage. *Chemical Society Reviews*, **40**, 4167-4185. <https://doi.org/10.1039/c0cs00176g>
- [19] Kuang, Q., Wang, X., Jiang, Z., *et al.* (2013) High-Energy-Surface Engineered Metal Oxide Micro-and Nanocrystals and Their Applications. *Accounts of Chemical Research*, **47**, 308-318. <https://doi.org/10.1021/ar400092x>
- [20] Hu, L., Peng, Q. and Li, Y. (2008) Selective Synthesis of Co_3O_4 Nanocrystal with Different Shape and Crystal Plane Effect on Catalytic Property for Methane Combustion. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 16136-16137. <https://doi.org/10.1021/ja806400e>
- [21] Altshuler, B., Marcus, C., Andrei, N., *et al.* (2006) Strongly Interacting Systems at the Nanoscale. International Centre for Theoretical Physics Trieste (ITALY).
- [22] Slater, B., Catlow, C.R.A., Gay, D.H., *et al.* (1999) Study of Surface Segregation of Antimony on SnO_2 Surfaces by Computer Simulation Techniques. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 10644-10650. <https://doi.org/10.1021/jp9905528>
- [23] Navrotsky, A. (2007) Calorimetry of Nanoparticles, Surfaces, Interfaces, Thin Films, and Multilayers. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **39**, 1-9.
- [24] Zhang, P., Xu, F., Navrotsky, A., *et al.* (2007) Surface Enthalpies of Nanophase ZnO with Different Morphologies. *Chemistry of Materials*, **19**, 5687-5693. <https://doi.org/10.1021/cm0711919>
- [25] Yang, S. and Navrotsky, A. (2002) *In Situ* Calorimetric Study of the Growth of Silica TPA-MFI Crystals from an Initially Clear Solution. *Chemistry of Materials*, **14**, 2803-2811. <https://doi.org/10.1021/cm0200689>
- [26] 易求实, 吴新明, 谭志诚. 纳米粉 ZnO 的制备及低温热容研究[J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 620-625.
- [27] 谢丹, 齐卫宏, 汪明朴. 金属纳米微粒熔化热力学性能的尺寸形状效应[J]. 金属学报, 2004, 40(10): 1041.
- [28] 李群. 纳米材料的制备与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 2, 3-9.
- [29] Lidorenko, N.S., Chizhik, S.P., Gladkikh, N.T., *et al.* (1981) Dokl. Akad. Nauk SSSR, **257**, 1114-1116.
- [30] Lubej, A., Koloini, T. and Pohar, C. (1997) Solubility of Copper (2) Oxychloride. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 241-245. <https://doi.org/10.1021/ie960334q>
- [31] Meulenkamp, E.A. (1998) Size Dependence of the Dissolution of ZnO Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 7764-7769. <https://doi.org/10.1021/jp982305u>
- [32] 安莲英, 殷辉安, 唐明林, 等. 研究论文杂卤石溶解动力学[J]. 化工学报, 2004, 55(6): 929-933.
- [33] Fan, C., Chen, J., Chen, Y., *et al.* (2006) Relationship between Solubility and Solubility Product: The Roles of Crystal Sizes and Crystallographic Directions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3820-3829.

- [34] Rimer, J.D., Trofymuk, O., Navrotsky, A., *et al.* (2007) Kinetic and Thermodynamic Studies of Silica Nanoparticle Dissolution. *Chemistry of Materials*, **19**, 4189-4197. <https://doi.org/10.1021/cm070708d>
- [35] 王国承, 侯春菊, 张立恒, 等. 铁液中 Al_2O_3 纳米颗粒溶解和熔化的热力学研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(1): 23-27.
- [36] 夏晓艳. 粒径对纳米颗粒溶解热力学与动力学的影响[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2014: 13-16.
- [37] 王珊珊. 溶解度法研究粒径对纳米颗粒表面热力学性质的影响[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2015: 13-19.
- [38] 倪哲明, 吴念慈. 甲醇在催化剂 MgO (100)面上吸附的量子化学研究[J]. 分子催化, 1995, 9(2): 132-138.
- [39] 来蔚鹏, 薛永强, 廉鹏, 等. 粒度对纳米体系化学反应热力学性质的影响[J]. 物理化学学报, 2007, 23(4): 508-512.
- [40] 高晟, 温艳珍, 薛永强, 等. 粒度对纳米氧化镁吸附苯的热力学性质影响[J]. 离子交换与吸附, 2013, 29(2): 148-158.
- [41] 郝存江, 冯青琴, 元炯亮, 等. 纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及其对铅(II)镉(II)铬(VI)的吸附性能[J]. 应用化学, 2004, 21(9): 958-961.
- [42] 梁美娜, 朱义年, 刘海玲, 等. 氢氧化铁对砷的吸附研究[J]. 水处理技术, 2006, 32(7): 32-35.
- [43] Boparai, H.K., Joseph, M. and O'Carroll, D.M. (2011) Kinetics and Thermodynamics of Cadmium Ion Removal by Adsorption onto Nano Zerovalent Iron Particles. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 458-465.
- [44] Yoon, S.Y., Lee, C.G., Park, J.A., *et al.* (2014) Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies for Phosphate Adsorption to Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, **236**, 341-347.
- [45] 熊振湖, 王璐, 周建国, 等. 热力学, 热化学和溶液化学[J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 2890-2898.
- [46] 温艳珍. 纳米材料吸附热力学和动力学的粒径效应[D]: [博士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2015: 22-42.
- [47] Pavlow, P.N. (1909) Relation between Melting Point and Surface Energy. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **40**, 1022.
- [48] Hanszen, K.J. (1960) Theoretische Untersuchungen über den schmelzpunkt kleiner kügelchen. *Zeitschrift für Physik*, **157**, 523-553. <https://doi.org/10.1007/BF01340711>
- [49] Rie, E. (1923) Influence of Surface Tension on Melting and Freezing. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **104**, 354-362.
- [50] Reiss, H. and Wilson, I.B. (1948) The Effect of Surface on Melting Point. *Journal of Colloid Science*, **3**, 551-561.
- [51] Borel, J.P. (1981) Thermodynamical Size Effect and the Structure of Metallic Clusters. *Surface Science*, **106**, 1-9.
- [52] Wautelet, M., Dauchot, J.P. and Hecq, M. (2003) Size Effects on the Phase Diagrams of Nanoparticles of Various Shapes. *Materials Science and Engineering*, **23**, 187-190.
- [53] Skripov, V.P., Koverda, V.P. and Skokov, V.N. (1981) Size Effect on Melting of Small Particles. *Physica Status Solidi*, **66**, 109-118. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210660111>
- [54] Zou, C.D., Gao, Y.L., Bin, Y., *et al.* (2010) Size-Dependent Melting Properties of Sn Nanoparticles by Chemical Reduction Synthesis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, 248-253.
- [55] Celestini, F. and Ten Bosch, A. (1995) Effect of Shape on Phase Transition Temperature of Clusters. *Physics Letters A*, **207**, 307-314.
- [56] Luo, E.Z., Cai, Q., Chung, W.F., *et al.* (1996) Interface Effects in Melting of Pb Clusters on the Cu (111) Surface. *Applied Surface Science*, **92**, 331-334.
- [57] David, T.B., Lereah, Y., Deutscher, G., *et al.* (1995) Solid-Liquid Transition in Ultra-Fine Lead Particles. *Philosophical Magazine A*, **71**, 1135-1143. <https://doi.org/10.1080/01418619508236241>
- [58] Castro, T., Reifemberger, R., Choi, E., *et al.* (1990) Size-Dependent Melting Temperature of Individual Nanometer-Sized Metallic Clusters. *Physical Review B*, **42**, 8548. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.8548>
- [59] Takagi, M. (1954) Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films. *Journal of the Physical Society of Japan*, **9**, 359-363. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.359>
- [60] Garvie, R.C. (1965) The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. *The Journal of Physical Chemistry*, **69**, 1238-1243. <https://doi.org/10.1021/j100888a024>
- [61] Garvie, R.C., Hannink, R.H. and Pascoe, R.T. (1975) Ceramic Steel? *Nature*, **258**, 703-704. <https://doi.org/10.1038/258703a0>
- [62] Garvie, R.C. (1978) Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, **82**, 218-224. <https://doi.org/10.1021/j100491a016>

- [63] Wronski, C.R.M. (1967) The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin. *British Journal of Applied Physics*, **18**, 1731. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/18/12/308>
- [64] Onushchenko, A.A. and Petrovskii, G.T. (1996) Size Effects in Phase Transitions of Semiconductor Nanoparticles Embedded in Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **196**, 73-78.
- [65] 张志. 纳米材料相变热力学[D]: [博士学位论文]. 吉林: 吉林大学, 2000: 10-35.
- [66] Barnard, A.S., Xiao, Y. and Cai, Z. (2006) Modelling the Shape and Orientation of ZnO Nanobelts. *Chemical Physics Letters*, **419**, 313-316.
- [67] Barnard, A.S. and Zapol, P. (2004) A Model for the Phase Stability of Arbitrary Nanoparticles as a Function of Size and Shape. *The Journal of Chemical Physics*, **121**, 4276-4283. <https://doi.org/10.1063/1.1775770>
- [68] Barnard, A.S. and Zapol, P. (2004) Predicting the Energetics, Phase Stability, and Morphology Evolution of Faceted and Spherical Anatase Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 18435-18440. <https://doi.org/10.1021/jp0472459>
- [69] Barnard, A.S. and Curtiss, L.A. (2005) Prediction of TiO₂ Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry. *Nano Letters*, **5**, 1261-1266. <https://doi.org/10.1021/nl050355m>
- [70] Barnard, A.S. and Curtiss, L.A. (2005) Computational Nano-Morphology: Modeling Shape as Well as Size. *Reviews on Advanced Materials Science*, **10**, 105-109.
- [71] 薛永强. 粒径对纳米体系相变和化学反应的影响[D]: [博士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2005: 28-30.
- [72] Jiang, X., Jiang, M. and Zhao, M. (2011) Shape Effect on the Size and Dimension Dependent Order-Disorder Transition Temperatures of Bimetallic Alloys. *Physica B*, **406**, 4544-4546.
- [73] Jiang, X.B., Jiang, M. and Zhao, M. (2013) Thermodynamic Understanding of Phase Transitions of In₂O₃ Nanocrystals. *Chemical Physics Letters*, **563**, 76-79.
- [74] Jiang, X.B. and Zhao, M. (2013) Size, Composition and Shape Dependent Melting Temperature for AuPt Bimetallic Nanoparticles. *Materials Science and Technology*, **29**, 1040-1043. <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000244>
- [75] Jiang, X. and Wen, Z. (2013) Modelling of the Phase Transition of Nanoscale Confined Liquid Crystal. *Liquid Crystals*, **40**, 1116-1120. <https://doi.org/10.1080/02678292.2013.795624>
- [76] 姜小宝. 相关参数对纳米晶相变影响的热力学研究[D]: [博士学位论文]. 吉林: 吉林大学, 2013: 28-31.
- [77] Hill, T.L. (1962) Thermodynamics of Small Systems. *The Journal of Chemical Physics*, **36**, 3182-3197. <https://doi.org/10.1063/1.1732447>
- [78] Zhang, H., Huang, F., Gilbert, B., *et al.* (2003) Molecular Dynamics Simulations, Thermodynamic Analysis, and Experimental Study of Phase Stability of Zinc Sulfide Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 13051-13060. <https://doi.org/10.1021/jp036108t>
- [79] Hill, T.L. (1964) Thermodynamics of Small Systems. Vol. 2, W.A. Benjamin, New York.
- [80] Wang, C.X., Yang, Y.H., Xu, N.S., *et al.* (2004) Thermodynamics of Diamond Nucleation on the Nanoscale. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 11303-11306. <https://doi.org/10.1021/ja049333c>
- [81] 薛永强. 高分散体系对化学平衡的影响[J]. 化学通报, 1991(8): 13-17.
- [82] Li, X. and Shih, W.H. (1997) Size Effects in Barium Titanate Particles and Clusters. *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 2844-2852. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03202.x>
- [83] Xue, Y.Q., Yan, R.P. and Gao, Y. (1997) The Effect of Coal Particle Size on Pyrolysis Equilibrium. *14th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Tai Yuan, 23-27 September 1997, 23-27.
- [84] 薛永强, 来蔚鹏, 王志忠. 粒度对煤粒燃烧和热解影响的理论分析[J]. 煤炭转化, 2005, 28(3): 19-21.
- [85] Jiang, Q., Shi, H.X. and Zhao, M. (1999) Melting Thermodynamics of Organic Nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*, **111**, 2176-2180. <https://doi.org/10.1063/1.479489>
- [86] Jiang, Q., Shi, H.X. and Zhao, M. (1999) Free Energy of Crystal-Liquid Interface. *Acta Materialia*, **47**, 2109-2112.
- [87] Jiang, Q., Zhang, Z. and Li, J.C. (2000) Melting Thermodynamics of Nanocrystals Embedded in a Matrix. *Acta Materialia*, **48**, 4791-4795.
- [88] 易求实, 吴新明, 谭志诚. 纳米粉 ZnO 的制备及低温热容研究[J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 620-624.
- [89] Tan, Z.C., Wang, L., Meng, S.H. and Sun, L.X. (2002) Thermochemical Study of Nano-Materials. *2nd Cross-Strait Workshop on Nano Science & Technology*, Hong Kong, 9 December 2002.
- [90] Qi, W.H., Wang, M.P. and Xu, G.Y. (2003) Comment on "Size Effect on the Lattice Parameters of Nanoparticles". *Journal of Materials Science Letters*, **22**, 1333-1334. <https://doi.org/10.1023/A:1025779126267>
- [91] 谢丹, 齐卫宏, 汪明朴. 金属纳米微粒熔化热力学性能的尺寸形状效应[J]. 金属学报, 2004, 40(10): 1041.

- [92] 宋晓艳, 高金萍, 张久兴. 纳米多晶体的热力学函数及其在相变热力学中的应用[J]. 物理学报, 2005, 54(3): 1313-1319.
- [93] 欧阳刚. 纳米材料与纳米结构的表面与界面以及相关尺度效应[D]: [博士学位论文]. 广州: 中山大学, 2007: 3-20.
- [94] 米艳, 黄在银, 姜俊颖, 等. CaMoO_4 微晶生长过程的原位微量热法研究[J]. 物理化学学报, 2009, 25(12): 2422-2426.
- [95] 王路得, 黄在银, 郭云霄, 王腾辉. 八面体纳米钼酸钡的原位生长及形成机理[J]. 高等学校化学学报, 2011(12): 2838-2843.
- [96] 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[J]. 中国科学: 化学, 2012, 42(1): 47-51.
- [97] 刘晓林, 王路得, 黄在银, 等. 纳米氧化锌热力学函数的微量热法及电化学法测量[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(3): 539-543.
- [98] Chen, J., Ma, Y., Fan, G., *et al.* (2011) Thermokinetic Study on Growth Process of CdS Nanocrystals by *in Situ* Microcalorimetry. *Materials Letters*, **65**, 1768-1771.
- [99] 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[J]. 科学通报, 2013, 58(14): 1321-1325.
- [100] 范高超, 黄在银, 马玉洁, 等. 四针状纳米氧化锌的热力学函数[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(9): 1477-1481.
- [101] Fan, G., Jiang, J., Li, Y., *et al.* (2011) Thermodynamic Functions of the ZnO Nanoweeds. *Materials Chemistry and Physics*, **130**, 839-842.
- [102] Fan, G., Huang, Z. and Wang, T. (2013) Size Effect on Thermodynamic Properties of CaMoO_4 Micro/Nano Materials and Reaction Systems. *Solid State Sciences*, **16**, 121-124.
- [103] 高胜利, 陈三平. 化学反应的热力学方程及其应用[J]. 无机化学学报, 2002, 18(4): 362-366.
- [104] 黄在银. 化学热力学方法及其纳米物理化学应用[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 180-184.
- [105] 肖明, 黄在银, 汤焕丰, 陆桑婷, 刘超. Ag_3PO_4 表面热力学性质及光催化原位过程热力学的晶面效应[J]. 物理化学学报, 2017(2): 399-406.
- [106] 郭少辉. 粒径和形貌对纳米颗粒热力学性质影响的理论研究和量化计算[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2015: 3-16.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

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

期刊邮箱: nat@hanspub.org