

Progress in Characterization Technique of *In-Situ* Growth of Nanomaterials

Ting Wan¹, Zaiyin Huang^{1,2,3*}, Xingxing Li¹, Jiangyuan Qiu¹, Ming Xiao¹, Huanfeng Tang¹

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

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

Email: *huangzaiyin@163.com

Received: Jul. 14th, 2017; accepted: Aug. 4th, 2017; published: Aug. 7th, 2017

Abstract

The key of nanotechnology is operating single atom, molecules or the groups of atoms and molecules directly according to the aspiration of the people, realizing the controlled synthesis of nanomaterials and synthesizing materials with specific functions. *In-situ* growth research of nanomaterials can obtain the dynamic transient information of the growth process of nanoparticles in the system, and then grasp the growth characteristic and parameters of nanomaterials. It is significant for controllable synthesis of nanomaterials. In this paper, many different technical approaches which can be applied to trace the *in-situ* growth of nanomaterials are summarized, and the development prospect was forecasted.

Keywords

Nanomaterials, Materials Synthesis, *In-Situ* Technology, Microcalorimeter, Thermodynamics

纳米材料原位生长表征技术的研究进展

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

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7月14日; 录用日期: 2017年8月4日; 发布日期: 2017年8月7日

*通讯作者。

文章引用: 万婷, 黄在银, 李星星, 邱江源, 肖明, 汤焕丰. 纳米材料原位生长表征技术的研究进展[J]. 纳米技术, 2017, 7(3): 47-58. DOI: 10.12677/nat.2017.73006

摘要

纳米技术的关键是按人们的意志直接操控单个原子、分子或原子团、分子团,实现纳米材料的可控合成,制备具有特定功能的材料。纳米材料原位生长研究可获得体系中纳米粒子生长过程的动态瞬时信息,继而掌握纳米材料生长特征模式和生长参数,该研究对实现纳米材料可控生长具有重要意义,本文就纳米材料原位生长研究的技术方法进行概述,并对其发展前景进行展望。

关键词

纳米材料, 材料合成, 原位技术, 微热量法, 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

纳米材料自上世纪 80 年代问世以来[1],由于其高浓度界面及特殊的原子能级结构,具有不同于常规材料的表面效应、体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等[2] [3]和许多优异的光学、电学、力学、磁学及催化性质[4] [5] [6] [7] [8],而受到科研工作者的广泛关注。

纳米材料的生长过程往往分为三个阶段[9]: 1) 单体产生并且积累形成过饱和溶液,但尚无颗粒产生; 2) 单体浓度积累到超过饱和溶液的临界水平,单体开始迅速凝聚成核; 3) 纳米颗粒继续生长,不再有成核现象出现。然而,纳米材料的生长不同于传统材料生长的规律和特点(图 1),它常常在微小的纳米空间非平衡态下发生,在常规的温度、压强、液相浓度等生长条件和环境中,存在取向生长、极性生长和择优生长多种可能,体系中任何因素导致的微小扰动都有可能完全不同的结果。因此,要实现纳米材料的可控生长非常困难[10]。获取纳米材料非平衡生长过程的动态瞬时信息,解决纳米材料原位生长过程的物理和化学变化的科学问题是实现控制生长的关键。材料性能可控制的前提是要弄清生长过程中纳米材料的光、电、热、磁、材料结构、形貌、尺寸和热力学、动力学规律及分子水平的生长机理等物理化学性质如何变化。制备具有特征性能的功能纳米材料是纳米技术发展的不竭动力,将对人类生活产生深远的影响,具有重要的理论价值和巨大的商业应用潜能。

研究纳米材料原位生长过程是纳米材料可控生长迫切需要解决的重要课题。如何完全高精度、高灵敏度地控制纳米材料的生长条件,实时在线的获取纳米材料生长过程的动态精准信息一直是纳米材料制备科学的研究瓶颈。本文简要概述了目前研究纳米材料原位生长的技术手段,并对其未来的发展进行了展望。

2. 原位显微镜技术

目前,用于研究纳米材料生长过程的原位显微镜技术主要包括透射电子显微镜技术(Transmission electron microscope, TEM)、扫描电子显微镜技术(Scanning electron microscopy, SEM)、扫描隧道显微镜技术(Scanning tunneling microscope, STM)、原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)、光散射暗视场显微镜(Light scattering dark field microscopy)技术等。

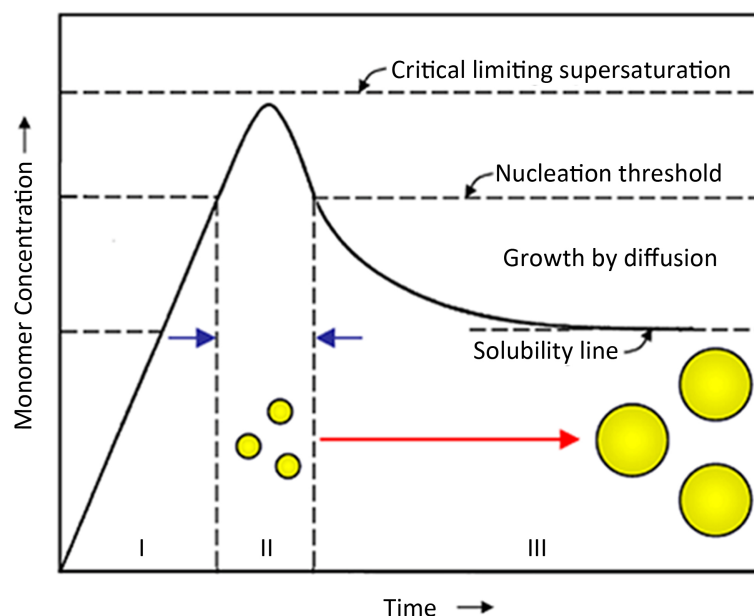


Figure 1. Schematic diagram of the growth process of nanomaterials

图 1. 纳米材料生长过程示意图

2.1. 原位透射电子显微镜技术

透射电子显微镜技术是通过将加速和聚集的电子束投射到超薄切片(厚度一般为 50 nm~100 nm)的样品上, 电子与样品中的原子碰撞后会改变方向, 从而产生立体角散射对样品成像, 对形成的不同影像进行分析, 可以得到样品的精细结构信息, 如纳米材料的生长方向, 晶面的缺陷, 相结构分析, 界面晶格匹配等。原位透射电镜可以实时在线观察纳米材料的成核、生长过程, 对纳米材料生长机理的研究具有重要意义。

2003 年, 加州大学柏克莱校区 Stach [11]等人首先经过前处理将纯氮化镓(GaN)薄膜制成厚度 ≤ 300 nm的纯 GaN 层, 通过原位透射电子显微镜在 200 kV 电子束、 1.33×10^{-5} Pa 压力下, 将样品将热至 1050 °C, 通过原位高分辨的监测 GaN 样品的受热过程, 获得了 GaN 纳米线的自催化的气-液-固(VLS)生长机理。首次通过 VLS 机理直接观察了纳米线的自催化生长过程, 该研究为合成电子纯单晶半导体纳米线提供了新策略。

王中林[12]院士课题组在氢氧化铜($\text{Cu}(\text{OH})_2$)纳米带结构演变成铜(Cu)纳米线的研究中, 通过原位透射电子显微镜技术在线监测氢氧化铜的分解过程: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$, 第一步在 200 kV 电子束的照射下, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 降解为 CuO , 第二步当温度升至 50°C~200°C时, CuO 受热分解为 Cu_2O , 第三步的分解温度与合成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米带所用的铜网格是否含有碳涂层紧密相关, 若含有铜网格碳涂层则在 200°C~300°C范围内 Cu_2O 分解且最终形成由多晶铜纳米颗粒组成的铜纳米线, 碳元素的存在可以很好地防止铜被氧化; 若不含有碳涂层则在 300°C~600°C范围 Cu_2O 分解, 形成铜纳米颗粒。

2007 年, 陈博[13]等人设计出新型火焰反应器, 采用气相法中的火焰法制备出纳米 TiO_2 颗粒, 通过调节 TEM 微栅, 在不同的火焰高度位置处进行原位取样分析, 得到 TiO_2 纳米颗粒生长过程的粒径和形态信息。2008 年, 加州大学洛杉矶校区 Chou [14]等人在超真空高温条件下, 运用原位透射电子显微镜技术分别研究 CoSi_2 在 Si 纳米线上外延生长过程, 通过原位高分辨透射电镜录像可获得 CoSi_2 在 Si 纳米线上的成核、生长过程, 获取成核速率和生长速率等动力学信息。2009 年劳伦斯伯克利国家实验室 Zheng [15]等人在 Science 上提出应用原位透射电镜对单一胶体铂纳米颗粒的生长轨迹进行观察, 通过单分散的铂纳

米晶复杂生长轨迹的研究,验证了原位透射电镜能在亚纳米分辨率下使溶液中的单纳米颗粒可视化。2010年德克萨斯大学奥斯汀分校 Simões [16]等人在原位透射电镜中,通过直流磁控溅射制备 43 ± 2 nm 的铜纳米晶体薄膜,随后将铜纳米薄膜在 100°C 、 300°C 和 500°C 下退火,获取纳米晶体生长过程的动力学信息。原位透射电子显微镜技术可以同时获取材料合成过程的晶体形貌、晶面、尺寸及原位动力学信息,故在材料、化学和其他科学领域具有巨大潜力。

2011年美国加利福尼亚大学 Evans [17]团队在原位液体透射扫描电镜中,实时在线观察硫化铅纳米颗粒在纳米空间中的生长过程,探究了控制纳米材料生长机理及最终形貌。2012年,该团队同样采用原位液体扫描透射电镜技术研究银纳米晶的生长[18],通过电子束电流辐射制备银纳米晶,讨论了电子流强度对纳米晶的生长机理及最终形貌的影响;发现电子束电流强度很大程度上决定了纳米材料生长机理,低电子束电流促进有限生长反应,有利于产生面结构的纳米晶体;而高的电子束电流促进扩散反应,有利于产生球形的纳米晶体。结合经典成核理论验证原位液体扫描透射电镜对纳米材料的成核、生长及机理研究的准确性,为纳米材料控制合成提供了新思路。英国谢菲尔德大学 Ghatak [19]等人巧妙的运用了 LiF 分解的独特方式,在原位透射电镜下对 LiF 在电子束辐射下的分解进行实时录像记录,通过透射电镜图像清晰地观察到 LiF 立方体纳米晶在 300 keV 电子束辐射几分钟立即分解形成 Li 纳米粒子,结合不同时间 LiF 立方体的 X 射线能谱(EDX)和电子能量消耗谱(EELS)表征,研究 Li 纳米粒子的生长机理及形态变化。

2014年诺丁汉大学 Almeida [20]等人运用环境透射电镜研究了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒上的定向附着生长,对生长机理进行研究结果表明定向吸附和扩散过程相互竞争,具体取决于局部生长条件是否有利于自由的纳米颗粒运动。2015年南京大学王鹏[21]教授课题组在透射电镜中实时在线地观察在二维纳米氯化铋片光催化剂上生长铋纳米粒子,通过电子束加速驱动模拟铋纳米粒子在氯化铋纳米片上生长,并分别对紫外光光生电子和电子束激发下铋纳米颗粒在氯化铋光催化剂上生长的机理进行探讨。伊利诺伊大学厄本那香槟分校 Wu [22]等人通过原位 TEM 技术研究了 Au 在 Pt 二十面体上生长,最终形成 Pt@Au 核壳纳米颗粒的过程,结合 Lifshitz-Slyozov-Wagner 理论定量分析 Au 在 Pt 颗粒表面的成核、扩散和生长过程的动力学信息,计算得到 Au 在 Pt 表面的生长速率、Au 在自身表面的堆积生长的速率、Au 在 Pt 表面的扩算速率等,利用高角度环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM)和 X 射线电子能谱(XPS)验证了 Au 在 Pt 二十面体的边角上形成并且 Pt 的二十面体结构基本保持完整,验证了 TEM 作为异质结纳米材料原位表征的可行性,为设计和精准控制合成异相纳米结构材料提供新的视野。

2.2. 原位扫描电子显微镜技术

扫描电子显微镜技术通过电子射线轰击样品表面,引起二次电子等信号发射,经检测装置接收信号后成像,主要用于观察样品的表面形貌、割裂面结构等。原位 SEM 是表征纳米材料生长过程中颗粒大小、形貌演变的有效工具。

2006年田彦宝[23]等人以环境扫描电子显微镜(ESEM)为基础,结合自行研制的氧气微注入系统及加热台附件成功地研究了纯锌片原位生长形成氧化锌纳米线的过程。利用 ESEM 样品室内的压力、气氛、温度和湿度可控,制备出形态和尺寸较均匀的 ZnO 纳米线,该研究为纳米材料的可控原位生长和动态研究提供科学的实验支撑。北京大学电子显微镜实验室同样使用 ESEM 技术对 ZnO 纳米材料进行了一定的研究,其中张敬民[24]等人对 ZnO 纳米片的原位生长过程进行了研究,发现调节环境温度可以控制 ZnO 定向生长。次年,该团队[25]进一步 ZnO 不同形貌纳米结构的形成过程进行了原位的研究,并探讨了锌蒸汽压与 ZnO 纳米结构之前的相互关系,结果表明通过改变生长环境可以影响 ZnO 多晶锌粉的表面,调节锌蒸汽的压力与生长速率密切相关,能影响纳米材料的最终形貌。研究还发现在相同的温度下,由纳

米梳生长成纳米片结构的生长速率高于直接由纳米线生长成纳米片结构。

2.3. 原位扫描隧道显微镜技术

扫描隧道显微镜是通过探测固体表面原子中电子的隧道电流来分辨固体表面形貌的新型显微装置,其优势主要体现在:1) 具有能到达 0.1 nm 的分辨率,实现原子水平观察样品;2) 能够获得样品表面实时、真实的高分辨率图像;3) 工作环境多样化,既能在真空中工作,也适用于大气中、低温、常温、高温以及溶液中;4) 应用领域广,对样品无特殊要求。

早在 1997 年,日本东北大学的江刺正喜[26]就运用扫描隧道显微镜研究硅纳米线的生长,通过施加恒定的扫描隧道电流使扫描探针尖端与基底之间产生恒定的电压引起场蒸发诱导,硅原子通过场蒸发从硅基底转移到扫描探针尖端生长成硅纳米线。

2003 年卡尔斯鲁厄大学的 Zell 和 Freyland [27]两人首次通过原位扫描隧道显微镜与扫描隧道光谱在纳米尺度范围内研究从离子溶液中电沉积 Co 簇和 Co-Al 合金,该研究发现原位成分的变化影响合金的电沉积过程。2005 年厦门大学孙世刚[28]课题组在循环伏安电化学沉积的条件下,在玻碳电极上生成了 Ni 纳米薄膜[nm-Ni/GC(n)],通过原位扫描隧道显微镜研究 Ni 纳米薄膜在电化学中的生长过程,并结合原位傅里叶变换红外光谱(FTIR)以 CO 的吸收作为探针揭示了 Ni 纳米薄膜结构产生的异常红外效应。2013 年剑桥大学的 Patera [29]等人通过原位扫描隧道显微镜和 X 射线电子能谱互补,可以从原子层面直接观察 600°C 以下 Ni 催化下石墨烯形成机制。

2.4. 其他原位显微镜技术

原位原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)可以直接观察结构生长的表面,监控单个非常薄的纳米结构薄膜。2007 年印度海德拉巴大学 Radhakrishnan [30]团队运用原位原子力显微镜观察在聚乙烯吡咯烷酮薄膜上生长银纳米颗粒,并对该生长过程进行了讨论,为纳米材料原位生长机理及生长动力学的研究提供了可靠的实验数据。

2013 年 Jungjohann [31]等人通过原位液体细胞电子显微镜技术探究了 Au-Pd 核壳纳米结构在溶液中的生长过程,结果表明 Au-Pd 核壳结构纳米颗粒的生长过程明显受溶液电子浓度扩散影响。2015 年西南大学 Wang [32]等人通过光散射暗视场显微镜监测单银纳米立方体的原位氧化蚀刻,该研究结合了光学和显微镜技术,为在单纳米尺度水平对纳米金属粒子的化学反应和生物过程研究提供一种新方法。

原位电子显微镜技术虽然能够直观地观察到纳米材料的生长演变过程,但是不能获取纳米材料生长过程中粒子间相互作用的热力学、动力学信息等,并且反应通常是在高真空等特殊条件下进行,这种低压条件与实际反映条件相差甚远,并不能完全反应纳米材料的实际生长过程。2016 年,浙江大学张泽院士团队王勇[33]教授课题组通过在透射电镜使用原位气体样品杆系统(DENS solutions),实现了在一个大气压 H₂ 气氛下对 PdCu 纳米晶的结构演变原位研究。结构表明球状的 PdCu 纳米颗粒在高 H₂ 压力下会慢慢地向截角立方体转变,结合第一性原理计算表明 PdCu 纳米晶的表面能会随着 H₂ 压力改变而变化,在一个大气压的 H₂ 压力下,表面能为(001) < (110) < (111)。这是国内首次实现常压下对纳米晶体结构演变过程的原位研究,为实现常压条件下纳米材料原位生长研究奠定了坚实的基础。

3. 原位 X 射线技术

X 射线具有波长短,能量高等光学特性,对于大量的有机物、无机物甚至是金属有机络合物具有较好的穿透性。原位 X 射线检测技术与传统的 X 射线检测技术相比可以准确直接地反应材料内部结构的形成和演化过程,对于认识材料的合成具有重要意义,也为设计合理的合成路线提供可靠的科学依据[34] [35]。

2003年 Renaud [36]团队在 *Science* 上发表了他们使用掠入射角 X 射线散射对两种典型催化体系 Pd/MgO(100)和自组织 Co/Au(111)体系的粒子与底物相互作用进行分析,研究了 Pd 在金属氧化物 MgO(001)上的生长,以及对 Co 纳米点在 Au(111)表面自组织生长。结果表明掠入射角 X 射线技术很适合确定自组装生长的最佳条件。

2005年 Kammler [37]等人将超小角 X 射线散射技术可应用于原位火焰气溶胶反应中,同时监测火焰中氧化初级粒子和纳米颗粒聚合生长的动力学信息。2007年 Abécassis [38]等人使用原位小角度/广角度 X 射线散射和紫外可见光谱法对金纳米粒子的成核和增长过程进行研究,并对金纳米粒子的数量密度和粒度分布定量测定,分析结果表明可通过配位体的密度和尺寸控制成核速率,最终可实现金纳米颗粒的尺寸调控。

2008年 Ingham [39]等人通过原位同步加速 X 射线吸收技术直接观察水溶液中电化学沉积纳米 ZnO 的成核和生长过程,通过同步 X 射线吸收光谱法架起了纳米薄膜沉积与电化学行为之间直接联系的桥梁。剑桥大学 Mattevi [40]等人通过原位 X 射线电子能谱研究催化剂对碳纳米管生长的促进作用,并用光学影像记录下了碳纳米管从的生长动力学,该研究有助于生长历程的理解。

2010年德雷塞尔大学 McPeak [41]等人首次通过原位 X 射线吸收近边结构光谱研究化学浴沉积 (Chemical bath Deposition, CBD)法制备 ZnO 纳米线,详细地探究了由硝酸锌和环六甲基四胺为前驱体,生长氧化锌纳米线的动力学和反应机制;利用氧化锌纳米线沉积为例,建立了原位 X 射线吸收近边结构光谱技术研究化学浴沉积法制备纳米材料的定量工具。美国加利福尼亚大学的 Chang [42]团队通过原位 X 射线衍射和吸收法监测氢氧化钇($Y(OH)_3$)纳米管的生长过程,并研究了 $Y(OH)_3$ 转化为氧化钇(Y_2O_3)纳米管的相转变过程。Polte [43]等人首次不需要同步辐射加速器设施,使用小角 X 射线散射设置时间分辨研究纳米颗粒形成的机理,结合其他表征共同分析,得出金纳米颗粒形成分为两步:首先是前驱体金离子在 200ms 内快速转变成初级粒子,紧接着初级粒子聚集生长形成颗粒。该研究发展了一种毫秒时间分辨原位小角 X 射线散射在线分析纳米颗粒合成微混合器技术。

2011年台湾国立清华大学 Huang [44]教授团队以立方体和八面体的 Cu_2O 纳米晶和 Au- Cu_2O 核-壳异质结作为牺牲剂模板,生长 Cu_2S 纳米笼和 Au- Cu_2S 核-笼结构,并首次用透射 X 射线显微镜观察整个硫化过程。Cravillon [45]等人使用时间分辨原位小角、广角 X 射线散射技术监测 ZIF-8 纳米晶的快速成核和生长过程,该方法首次获得直接观察均匀成核现象和早期生长过程。2013年 Chen [46]等人将原位 XRD 作为一种有效的工具来研究 CuO 和核-壳 Cu/Cu_2O 纳米线合成过程,探究制备高质量的可见光催化剂 CuO 和核-壳 Cu/Cu_2O 纳米线最佳合成条件。

2015年鲍桥梁[47]教授团队通过溶剂热法合成出一系列二元、三元的铋硫族化物 $[Bi_2Se_xTe_{3-x}(x=0-3)]$ 纳米片。结合原位粉末 X 射线衍射(PXRD)和电子显微镜检测,推导出该纳米片的生长机理分为三个阶段:1) 前驱体的诱导期及产物成核阶段,2) 基于取向附着生长机理的快速生长阶段,3) 消耗溶液中剩余前驱体的扩散控制缓慢外延生长阶段。迪肯大学的 Yi [48]等人应用同步时间分辨 X 射线小角散射仪(SAXS)研究介孔二氧化硅纳米颗粒的原位生长动力学及生长机理。另外, Kabelitz [49]团队首次结合时间分辨原位快速 X 射线吸收近边光谱和小角 X 射线散射技术,在化学水平研究 $\gamma-Fe_2O_3$ 纳米粒子在水溶液中的形成机理。然而,原位 X 射线技术同样具有一定的局限性,它虽然可以准确直接地反应材料内部结构的形成和演化过程,用于研究纳米粒子的生长动力学,但仅对球形粒子适用且不能同步跟踪。

4. 原位光谱技术

原位光谱检测与其他技术方法相比,具有原位监测、操作简单、精密度好、无需取样系统、能实现分子水平上的表征等优点[50],可在多相催化化学反应中实时准确地检测瞬态反应中间体和机理的途径

[51]，也可用于纳米材料的成核、生长及过程的机理原位研究。

2004年彭笑刚[52]教授团队通过在毫秒分辨率下原位记录反应过程中的吸收光谱，首次系统研究了CdSe纳米晶的生长过程，结合其他表征手段对CdSe纳米晶的生长机理进行了探究，并将实验结构与传统的结晶理论进行了对比，验证原位吸收光谱技术的可靠性。2007年Becker[53]等人使用了一种新颖的快速单粒子光谱法研究金纳米棒生长的大小和形状相关的光学性质，在单粒子水平上原位观察金纳米颗粒生长，并得到了纳米粒子生长的定量数据。

2008年美国加利福尼亚大学Chikan[54]团队使用原位荧光光谱法研究了CdSe纳米颗粒的异质生长机理，探究了镉原子和氯离子对CdSe纳米颗粒稳定性的影响，该研究有助于更好的理解掺杂原子对半导体纳米粒子生长动力学的影响。2009年Finnie[55]等人使用原位拉曼光谱实时在线研究了化学气相沉积法制备单壁碳纳米管成核、稳定生长和钝化过程的动力学，对实现化学气相沉积法可控合成碳纳米管有重要意义。

2014年连理工大学张庆瑜[56]团队提出了金属银纳米颗粒光催化合成的两种完全不同的生长机理，即金属银纳米颗粒的各向同性和各向异性生长；并通过原位消光光谱分析得出决定金属银纳米颗粒生长模式的关键是金属银初级晶核的局域密度。2015年瑞典隆德大学Heurlin[57]团队提出通过光学反射光谱分析法原位表征纳米线的生长过程，并以磷化铟(InP)纳米线为例，获得了其原位生长的动力学信息，为纳米材料原位生长的在线监测和原位生长动力学研究提供了新的思路。

原位光谱监测技术可以获得纳米材料生长过程中的原位光谱信息，对于探讨生长机理研究具有重要的科学意义。然而，该技术方法存在的不足也十分明显，如：获取的信息量有限，无法获取生长过程的热力学、动力学及形貌演变的信息；对于某些光谱刺激不敏感的材料并不适用等。

5. 原位微热量技术

现代微热量(Microcalorimetric heat flow, MCHF)技术具有高精度、高灵敏度、自动化地在线监测体系变化过程的优势，能够快速准确地获取体系变化过程的热力学和动力学信息，可应用于监测纳米材料原位生长过程中的化学反应及成核、生长、纳米结构形成、形貌演变等过程的瞬时动态热力学和动力学[58]。

现代微热量法被作为一种有效的技术方法用于研究纳米材料生长过程的热力学，获得生长过程的热动力学信息，美国科学院院士加利福尼亚大学戴维斯分校Navrotsky[59]课题组用Calvet型微热量计(Setaram C-80)原位量热法研究了ZnO纳米材料生长过程的热力学。扬州大学南照东课题组通过溶剂热法制备出物相结构及形貌不同的铜的硫化物，通过原位微热量技术结合不同反应时间样品的SEM和XRD分析，探讨了铜的硫化物纳米颗粒形成的机理[60]；通过微热量法测定了介孔二氧化硅材料形成过程中的热能，并对形成机理进行了探究[61]；2015年与高胜利教授[62]课题组合作，利用Setaram C-80微热量计研究了溶剂热法制备ZnFe₂O₄纳米颗粒的原位生长过程，通过微热量计记录的原位热谱曲线，详细分析探讨了ZnFe₂O₄纳米颗粒形成过程的各个阶段，并提出了生长机理。

2010年吴健[63]等人通过原位微热量计监测花状纳米氧化锌水热合成体系生长过程的热力学和动力学信息，并对其机理进行了探究，提出Zn(OH)₄²⁻在水热处理过程中经历了预结晶、结晶、重结晶阶段，对应于氧化锌纳米花的形成及氧化锌纳米花向微米棒转变的过程。

在纳米材料原位生长研究中，黄在银课题组率先运用原位微热量技术，对氧化锌、硫化镉、氧化亚铜、磷酸银以及一系列钼酸盐(钼酸镉[64]、钼酸锰[65]、钼酸锶[66]、钼酸钙[67]等)纳米材料原位生长过程进行了实时在线监测，考察了实心球、空心球、棒、线、管、八面体、立方体、饼状、片状、链状及不同尺寸的纳米材料原位生长的热动力学。采用RD496-2000型原位微热量计记录了从反应物溶液混合前到纳米材料生长结束后的原位热谱曲线，同时获取过程的热力学信息和动力学信息；根据热力学原理

和过渡态理论,用速率常数、速率、加速度和活化 Gibbs 自由能、结合常数、结合比、焓变、焓变、Gibbs 自由能变和平衡常数等参数表征了纳米材料反应成核、晶体生长演变的动态过程,结合热谱曲线的特征规律与过程机理相关联讨论了所得纳米材料生长过程中的形貌演变和热动力学分析,诠释了反应成核、晶体生长演变的特征和规律[68]。

通过改变微乳液合成过程中的某一参数如油水比等,得到不同尺寸形貌的纳米钼酸钡[69];在单微乳液体系中,通过对实验参数进行设计组合,合成出链状线、棒状、不规则的纳米颗粒的钼酸锰纳米材料[70],通过分析微热量计原位测定的纳米材料生长过程的热谱曲线,得到生长过程参数对材料结构、形貌、尺寸的影响规律。此外,还通过原位微热量技术获得了室温条件下一步合成的 ZnO 纳米阵列和纳米分级结构体系的热谱曲线,探讨了生长参数对形貌、结构最终形成的影响规律[71]。

运用 RD496-III 型微热量计记录硫化镉纳米晶的形成过程,获得生长过程的热谱曲线,分析讨论了反应成核、结晶和生长的各个阶段,通过对各阶段产物取样表征可以进一步证明原位微热量技术的准确性及可靠性[72]。通过等温滴定微热量技术原位监测半导体 CdS 纳米晶的生长过程,考察了不同反应条件(温度、反应溶剂)下产物形貌的差异,以及各条件下产物的热力学性质,将纳米材料的制备同原位生长体系的反应热力学性质联系在一起[73]。

原位微热量技术用于研究纳米材料生长过程具有独特的优点,操作过程简单、方便,不需要另外设计反应池等,能同时获取纳米材料生长过程的热力学、动力学信息以及反应过程中的原位热谱曲线,但是存在无法直接观察纳米粒子生长过程中形貌演变,获取原位光谱信息等缺点。

6. 多项联用技术

以上归纳的纳米材料原位生长研究方法均存在一定的局限性,大多数方法获取原位生长的信息单一,反应条件苛刻,不能用于常规条件下纳米材料生长过程研究。如何在已有原位表征技术优势的基础上突破测试条件苛刻、获取信息单薄等问题的局限,引起了科研工作者的重视。

中科院化学研究所的张寿武[74]等人研制出等温滴定微热量-光谱联用仪,将光谱和微热量监测技术相结合,实现二者同步分时测量,并使用信号处理方法提高热测量精度,能够更直观准确地对滴定过程进行监测,该技术现已成功的应用于研究生物热力学与生物动力学方面,我们不难推测该技术应该同样适用于研究纳米材料原位生长过程的研究。黄在银[75]课题组提出的光量热-光谱联用技术,能获取光催化过程微观机制和弥补热流描述速率存在的弛豫效应,以光量热法研究光催化的热力学问题和原位光谱法获取微观动力学构建联用系统,能够同步获取催化过程的热力学、动力学和物质结构转变的原位光谱信息,实现了非特异性热信息和特异性光信息耦合关联,从多角度同步研究反应过程的机制。弥补了光驱动纳米材料合成过程热力学信息的缺失和原位动力学研究的不足。该技术已率先应用于光合生物原位生长过程研究,探究了不同光功率、温度下沼泽红假单胞菌的原位生长过程,从热/动力学角度探究了最佳培养条件,不难推测其同样适用于纳米材料光驱动下原位自组装过程的热力学、动力学及结构转变研究。

结合多项原位表征技术方法的优势研制联用技术,实现多角度监测纳米材料原位生长过程,全方位获取过程的热力学、动力学、形貌结构转变等信息,使纳米材料原位生长研究简单化是科技发展的必然趋势。

7. 展望

纳米材料生长过程表征和机理的研究对纳米材料的控制合成具有指导作用,对纳米物理化学基础研究具有重要的科学意义,能丰富纳米材料非平衡生长过程的科学内涵,为“纳米物理化学”理论的发展

奠定基础。

作为形貌、结构和尺寸多样性的纳米体系，其原位生长过程还需要进一步研究：① 通过实验系统深入地研究目标纳米体系过程的热力学和动力学参数与形貌、结构和尺寸的定量对应关系，如：由微热量技术得到不同形貌结构纳米材料原位生长的热谱曲线，形成相应的特征“指纹热谱”，建立纳米材料原位生长过程参数的“指纹热谱”数据库。最终实现根据原位研究生长过程的热动力学信息，预测纳米材料规定热力学和表面热力学性质。② 从理论上建立理想形貌、尺寸纳米材料生长反应热力学和动力学模型方程。③ 结合纳米材料发展的前沿，对类石墨烯结构二维材料原位生长的热力学和动力学展开研究。④ 建立电-热化学、光-热化学和光-电-热化学，分别从单驱动或二重驱动、三重驱动的参数关联纳米材料生长的热力学、动力学、机理及其与形貌、结构和尺寸的关系[68]。

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计划(gxun-chxps 2016120、gxun-chxzs 2016121、gxun-chxps 201681)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] 朱世东, 徐自强, 白真权, 尹成先, 苗健. 纳米材料国内外研究进展 I ——纳米材料的结构、特异效应与性能[J]. 热处理技术与装备, 2010, 31(4): 1-8.
- [2] 姜俊颖, 黄在银, 米艳, 李艳芬, 袁爱群. 纳米材料热力学研究现状及展望[J]. 化学进展, 2010, 22(6): 1058-1067.
- [3] 朱世东, 周根树, 蔡锐, 韩燕, 田伟. 纳米材料国内外研究进展 II ——纳米材料的应用于制备方法[J]. 热处理技术与装备, 2010, 31(3): 1-5.
- [4] Yen, C.H., Shimizu, K., Lin, Y.Y., Bailey, F., Cheng, F. and Wai, C.M. (2007) Chemical Fluid Deposition of Pt-Based Bimetallic Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes for Direct Methanol Fuel Cell Application. *Energy & Fuels*, **21**, 2268-2271. <https://doi.org/10.1021/ef0606409>
- [5] Daniel, M.C. and Astruc, D. (2004) Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, **104**, 293-346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>
- [6] Wiederrecht, G.P., Wurtz, G.A. and Hranisavljevic, J. (2004) Coherent Coupling of Molecular Excitons to Electronic Polarizations of Noble Metal Nanoparticles. *Nano Letters*, **4**, 2121-2125. <https://doi.org/10.1021/nl0488228>
- [7] Watanabe, K., Menzel, D., Nilius, N. and Freund, H. (2006) Photochemistry on Metal Nanoparticles. *Chemical Reviews*, **106**, 4301-4320. <https://doi.org/10.1021/cr050167g>
- [8] Jun, Y.W., Seo, J.W. and Cheon, J. (2008) Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences. *Accounts of Chemical Research*, **41**, 179-189. <https://doi.org/10.1021/ar700121f>
- [9] LaMer, V.K. and Dinegar, R.H. (1950) Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, **72**, 4847-4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>
- [10] 李艳芬. 钼酸镉纳米八面体的液相控制合成、表征及原位热动力研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西民族大学, 2011.
- [11] Stach, E.A., Pauzaskie, P.J., Kuykendall, T., Goldberger, J., He, R. and Yang, P. (2003) Watching GaN Nanowires Grow. *Nano Letters*, **3**, 867-869. <https://doi.org/10.1021/nl034222h>
- [12] Wang, Z.L., Kong, X.Y., Wen, X.G. and Yang, S.H. (2003) *In Situ* Structure Evolution from Cu(OH)₂ Nanobelts to Copper Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8275-8280. <https://doi.org/10.1021/jp035557q>
- [13] 陈博, 程易, 丁石, 胡蓉蓉. 火焰法合成纳米 TiO₂ 颗粒生长过程[J]. 过程工程学报, 2007, 7(5): 944-951.
- [14] Chou, Y.C., Wu, W.W., Cheng, S.L., Yoo, B.Y., Myung, N., Chen, L.J. and Tu, K.N. (2008) *In Situ* TEM Observation of Repeating Events of Nucleation in Epitaxial Growth of Nano CoSi₂ in Nanowires of Si. *Nano Letters*, **8**, 2194-2199. <https://doi.org/10.1021/nl080624j>
- [15] Zheng, H., Smith, R.K., Jun, Y., Kisielowski, C., Dahmen, U. and Alivisatos, A.P. (2009) Observation of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories. *Science*, **324**, 1309-1312. <https://doi.org/10.1126/science.1172104>

- [16] Simões, S., Calinas, R., Vieira, M.T., Vieira, M.F. and Ferreira, P.J. (2010) *In Situ* TEM Study of Grain Growth in Nanocrystalline Copper Thin Films. *Nanotechnology*, **21**, Article ID: 145701.
- [17] Evans, J.E., Jungjohann, K.L., Browning, N.D. and Arslan, I. (2011) Controlled Growth of Nanoparticles from Solution with *In Situ* Liquid Transmission Electron Microscopy. *Nano Letters*, **11**, 2809-2813. <https://doi.org/10.1021/nl201166k>
- [18] Woehl, T.J., Evans, J.E., Arslan, I., Ristenpart, W.D. and Browning, N.D. (2012) Direct *In Situ* Determination of the Mechanisms Controlling Nanoparticle Nucleation and Growth. *ACS Nano*, **6**, 8599-8610. <https://doi.org/10.1021/nn303371y>
- [19] Ghatak, J., Guan, W. and Möbus, G. (2012) *In Situ* TEM Observation of Lithium Nanoparticle Growth and Morphological Cycling. *Nanoscale*, **4**, 1754-1759. <https://doi.org/10.1039/c2nr11546h>
- [20] Almeida, T.P., Fay, M.W., Hansen, T.W., Zhu, Y.Q. and Brown, P.D. (2014) Insights from *In Situ* and Environmental TEM on the Oriented Attachment of α -Fe₂O₃ Nanoparticles during α -Fe₂O₃ Nanorod Formation. *CrystEngComm*, **16**, 1540-1546. <https://doi.org/10.1039/C3CE41866A>
- [21] Chang, X.F., Wang, S.B., Qi, Q., Gondal, M.A., Rashid, S.G., Gao, S., Yang, D.Y., Shen, K., Xu, Q.Y. and Wang, P. (2015) Insights into the Growth of Bismuth Nanoparticles on 2D Structured BiOCl Photocatalysts: An *In Situ* TEM Investigation. *Dalton Transactions*, **44**, 15888-15896. <https://doi.org/10.1039/C5DT02217G>
- [22] Wu, J.B., Gao, W.P., Wen, J.G., Miller, D.J., Lu, P., Zuo, J.M. and Yang, H. (2015) Growth of Au on Pt Icosahedral Nanoparticles Revealed by Low-Dose *In Situ* TEM. *Nano Letters*, **15**, 2711-2715. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00414>
- [23] 田彦宝, 吉元, 付景永, 张隐奇, 权雪玲, 张跃飞, 郑善亮, 韩晓东. ZnO 纳米线原位生长的 ESEM 方法[J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(6): 487-489.
- [24] Zhang, J.M., Zhang, X.Z., Chen, L., Xu, J., You, L.P., Ye, H.Q. and Yu, D.P. (2007) *In Situ* Study of the Growth of ZnO Nanosheets Using Environmental Scanning Electron Microscope. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 233104. <https://doi.org/10.1063/1.2746947>
- [25] Zhang, X.Z., Zhang, J.M., Chen, L., Xu, J., You, L.P. and Yu, D.P. (2008) Evidences Dominating the Formation of ZnO Nanostructures via *In-Situ* Study in An Environmental Scanning Electron Microscope. *Applied Physics A*, **92**, 669-672. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4613-0>
- [26] Ono, T., Saitoh, H. and Esashi, M. (1997) Si Nanowire Growth With Ultrahigh Vacuum Scanning Tunneling Microscopy. *Applied Physics Letters*, **70**, 1852-1854. <https://doi.org/10.1063/1.118711>
- [27] Zell, C.A. and Freyland, W. (2003) *In Situ* STM and STS Study of Co and Co-Al Alloy Electrodeposition from an Ionic Liquid. *Langmuir*, **19**, 7445-7450. <https://doi.org/10.1021/la030031j>
- [28] Wang, H.C., Sun, S.G., Yan, J.W., Yang, H.Z. and Zhou, Z.Y. (2005) *In Situ* STM Studies of Electrochemical Growth of Nanostructured Ni Films and Their Anomalous IR Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 4309-4316. <https://doi.org/10.1021/jp046313o>
- [29] Patera, L.L., Africh, C., Weatherup, R.S., Blume, R., Bhardwaj, S., Carla, C.C., Axel, K.G., Robert, S., Giovanni, C., Stephan, H. and Cinzia, C. (2013) *In Situ* Observations of the Atomistic Mechanisms of Ni Catalyzed Low Temperature Graphene Growth. *ACS Nano*, **7**, 7901-7912. <https://doi.org/10.1021/nn402927q>
- [30] Ramesh, G.V., Sreedhar, B. and Radhakrishnan, T.P. (2009) Real Time Monitoring of the *In Situ* Growth of Silver Nanoparticles in a Polymer Film under Ambient Conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 10059-10063. <https://doi.org/10.1039/b913931a>
- [31] Jungjohann, K.L., Bliznakov, S., Sutter, P.W. and Stach, E.A. (2013) *In Situ* Liquid Cell Electron Microscopy of the Solution Growth of Au-Pd Core-Shell Nanostructures. *Nano Letters*, **13**, 2964-2970. <https://doi.org/10.1021/nl4014277>
- [32] Wang, Y., Zou, H.Y. and Huang, C.Z. (2015) Real-Time Monitoring of Oxidative Etching on Single Ag Nanocubes via Light-scattering Dark-Field Microscopy Imaging. *Nanoscale*, **7**, 15209-15213. <https://doi.org/10.1039/C5NR04234H>
- [33] Jiang, Y., Li, H.B., Wu, Z.M., Ye, W.Y., Zhang, H., Wang, Y., Sun, C.H. and Zhang, Z. (2016) *In Situ* Observation of Hydrogen-Induced Surface Faceting for Palladium-Copper Nanocrystals at Atmospheric Pressure. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 1-5. <https://doi.org/10.1002/anie.201605956>
- [34] 刘成刚, 卓然然, 邵春光, 李倩, 曹伟, 申长雨, 张阳, 张瑞静. 原位 X 射线检测技术在高聚物研究中的新进展[J]. 高分子通报, 2013(2): 79-83.
- [35] 田宇, 朱才镇, 龚静华, 马敬红, 杨曙光, 徐坚. 纤维结构形态的原位同步辐射 X 射线散射及衍射研究[J]. 化学进展, 2013, 25(10): 1751-1762.
- [36] Renaud, G., Lazzari, R., Revenant, C., Barbier, A., Noblet, M., Ulrich, O., Leroy, F., Jupille, J., Borensztein, Y., Henry, C.R., Deville, J.P., Scheurer, F., Jeannot, M.M. and Fruchart, O. (2003) Real-Time Monitoring of Growing Nanopar-

- titles. *Science*, **300**, 1416-1419. <https://doi.org/10.1126/science.1082146>
- [37] Kammler, H.K., Beaucage, G., Kohls, D.J., Agashe, N. and Jan, I. (2005) Monitoring Simultaneously the Growth of Nanoparticles and Aggregates by *In Situ* Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering. *Journal of Applied Physics*, **97**, Article ID: 054309. <https://doi.org/10.1063/1.1855391>
- [38] Abécassis, B., Testard, F., Spalla, O. and Barboux, P. (2007) Probing *In Situ* the Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles by Small-Angle X-Ray Scattering. *Nano Letter*, **7**, 1723-1727. <https://doi.org/10.1021/nl0707149>
- [39] Ingham, B., Illy, B.N. and Ryan, M.P. (2008) Direct Observation of Distinct Nucleation and Growth Processes in Electrochemically Deposited ZnO Nanostructures Using *In Situ* XANES. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 2820-2824. <https://doi.org/10.1021/jp075775+>
- [40] Mattevi, C., Wirth, C.T., Hofmann, S., Blume, R., Cantoro, M., Ducati, C., Cepek, C., Axel, K.G., Milne, S., Carla, C.C., Dolafi, S., Goldoni, A., Schloegl, R. and Robertson, J. (2008) *In-Situ* X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Catalyst-Support Interactions and Growth of Carbon Nanotube Forests. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 12207-12213. <https://doi.org/10.1021/jp802474g>
- [41] McPeak, K.M., Becker, M.A., Britton, N.G., Majidi, H., Bunker, B.A. and Baxter, J.B. (2010) *In Situ* X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy of ZnO Nanowire Growth during Chemical Bath Deposition. *Chemistry of Materials*, **22**, 6162-6170. <https://doi.org/10.1021/cm102155m>
- [42] Dorman, J.A., Mao, Y.B., Bargar, J.R. and Chang, J.P. (2010) *In Situ* Diffraction and Absorption Studies of the Growth and Phase Transformation of Yttrium Hydroxide Nanotubes to Their Oxide Counterparts. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 17422-17427. <https://doi.org/10.1021/jp105389a>
- [43] Polte, J., Erler, R., Thünemann, A.F., Sokolov, S., Ahner, T.T., Rademann, K., Emmerling, F. and Kraehnert, R. (2010) Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied via *In Situ* Small Angle X-Ray Scattering at Millisecond Time Resolution. *ACS Nano*, **4**, 1076-1082. <https://doi.org/10.1021/nn901499c>
- [44] Kuo, C.H., Chu, Y.T., Song, Y.F. and Huang, M.H. (2011) Cu₂O Nanocrystal-Templated Growth of Cu₂S Nanocages with Encapsulated Au Nanoparticles and *In-Situ* Transmission X-Ray Microscopy Study. *Advanced Functional Materials*, **21**, 792-797. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002108>
- [45] Cravillon, J., Schröder, C.A., Nayuk, R., Gummel, J., Huber, K. and Wiebcke, M. (2011) Fast Nucleation and Growth of ZIF-8 Nanocrystals Monitored by Time-Resolved *In Situ* Small-Angle and Wide-Angle X-Ray Scattering. *Angewandte Chemie*, **123**, 8217-8221. <https://doi.org/10.1002/ange.201102071>
- [46] Chen, W., Fan, Z.L. and Lai, Z.P. (2013) Synthesis of Core-Shell Heterostructured Cu/Cu₂O Nanowires Monitored by *In Situ* XRD as Efficient Visible-Light Photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 13862-13868. <https://doi.org/10.1039/c3ta13413j>
- [47] Song, J.C., Xia, F., Zhao, M., Zhong, Y.L., Li, W., Loh, K.P., Caruso, R.A. and Bao, Q.L. (2015) Solvothermal Growth of Bismuth Chalcogenide Nanoplatelets by the Oriented Attachment Mechanism: An *In Situ* PXRD Study. *Chemistry of Materials*, **27**, 3471-3482. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00903>
- [48] Yi, Z.F., Dumée, L.F., Garvey, C.J., Feng, C.F., She, F.H., Rookes, J.E., Mudie, S., Cahill, D.M. and Kong, L.X. (2015) A New Insight into Growth Mechanism and Kinetics of Mesoporous Silica Nanoparticles by *In Situ* Small Angle X-Ray Scattering. *Langmuir*, **31**, 8478-8487. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01637>
- [49] Kablitz, A., Guilherme, A., Joester, M., Reinholz, U., Radtke, M., Bienert, R., Schulz, K., Schmack, R., Kraehnert, R. and Emmerling, F. (2015) Time-Resolved *In Situ* Studies on the Formation Mechanism of Iron Oxide Nanoparticles Using Combined Fast-XANES and SAXS. *CrystEngComm*, **17**, 8463-8470. <https://doi.org/10.1039/C5CE01585E>
- [50] 姜波, 皮建彪, 谭训强, 陈杰. 原位光谱法研究聚合物/CO₂系统——吸着、溶胀以及溶解度[J]. 浙江化工, 2009, 40(1): 14-17.
- [51] Zhang, K.G., Li, G.K. and Hu, Y.L. (2015) *In Situ* Loading of Well-Dispersed Silver Nanoparticles on Nanocrystalline Magnesium Oxide for Real-Time Monitoring of Catalytic Reactions by Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Nanoscale*, **7**, 16952-16959. <https://doi.org/10.1039/C5NR05718C>
- [52] Qu, L.H., Yu, W.W. and Peng, X.G. (2004) *In Situ* Observation of the Nucleation and Growth of CdSe Nanocrystals. *Nano Letters*, **4**, 465-469. <https://doi.org/10.1021/nl035211r>
- [53] Becker, J., Schubert, O. and Sönnichsen, C. (2007) Gold Nanoparticle Growth Monitored *In Situ* Using a Novel Fast Optical Single-Particle Spectroscopy Method. *Nano Letters*, **7**, 1664-1669. <https://doi.org/10.1021/nl070627g>
- [54] Tuinenga, C., Jasinski, J., Iwamoto, T. and Chikan, V. (2008) *In Situ* Observation of Heterogeneous Growth of CdSe Quantum Dots: Effect of Indium Doping on the Growth Kinetics. *ACS Nano*, **2**, 1411-1421. <https://doi.org/10.1021/nn700377q>
- [55] Finnie, P., Li-Pook-Tham, 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 Re-*

- search, **2**, 783-792. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9076-x>
- [56] 李帅, 陶强, 张庆瑜. 光催化合成金属 Ag 纳米颗粒的生长机制——晶核密度控制的生长模式转换[J]. 无机化学学报, 2014, 30(7): 1567-1574.
- [57] Heurlin, M., Anttu, N., Camus, C., Samuelson, L. and Borgström, M.T. (2015) *In Situ* Characterization of Nanowire Dimensions and Growth Dynamics by Optical Reflectance. *Nano Letters*, **15**, 3597-3602. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01107>
- [58] 杨奇, 陈三平, 谢钢, 刘向荣, 刘明艳, 朱之轮, 贾青生, 高胜利. RD496 微热量计的研制及其应用[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(6): 889-914.
- [59] Navrotsky, A. (2007) Calorimetry of Nanoparticles, Surfaces, Interfaces, Thin Films, and Multilayers. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **39**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.09.011>
- [60] 王学营, 南照东, 郝海燕, 李亚生. 溶剂热合成法制备纳米颗粒自组装的线形和球形铜的硫化物[J]. 化学学报, 2007, 65(19): 2139-2143.
- [61] Nan, Z.D., Wang, M.Y. and Yan, B.Q. (2009) *In Situ* Investigation on the Formation Mechanism of MCM-41 Mesoporous Silica by Microcalorimetry. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **54**, 83-89. <https://doi.org/10.1021/jc8006502>
- [62] Liu, J., Nan, Z.D. and Gao, S.L. (2015) *In Situ* Microcalorimetry Study of ZnFe₂O₄ Nanoparticle Formation under Solvothermal Conditions. *Dalton Transactions*, **44**, 17293-17301. <https://doi.org/10.1039/C5DT01982F>
- [63] Wu, J., Chen, S.P. and Gao, S.L. (2010) *In Situ* Calorimetric Investigation of ZnO Transformation from Flower-Like Nanostructures to Microrod. *Materials Chemistry and Physics*, **122**, 301-304. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.025>
- [64] Li, Y.F., Jiang, J.Y., Fan, G.C., Ma, Y.J. and Huang, Z.Y. (2011) Kinetic Investigation of *In Situ* Growth of CdMoO₄ Nano-Octahedra. *Chinese Science Bulletin*, **56**, 269-274. <https://doi.org/10.1007/s11434-010-4248-3>
- [65] 马玉洁, 范高超, 陈洁, 黄在银. MnMoO₄·H₂O 纳米棒生长过程的原位热动力学研究[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(8): 1813-1819.
- [66] Guo, Y.X., Chen, J., Huang, Z.Y., Fan, G.C. and Sun, J.L. (2012) Investigation of *In Situ* Growth of SrMoO₄ Nanoplates by Microcalorimetry. *Chemical Research in Chinese Universities*, **28**, 1058-1060.
- [67] Li, X.X., Fan, G.C. and Huang, Z.Y. (2015) Synthesis and Surface Thermodynamic Functions of CaMoO₄ Nanocakes. *Entropy*, **17**, 2741-2748. <https://doi.org/10.3390/e17052741>
- [68] 黄在银, 范高超, 谭学才. 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: 126-174.
- [69] 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, 32(12): 2838-2843.
- [70] 马玉洁. 钼酸锰纳米材料的可控合成及原位生长热动力学研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西民族大学, 2012.
- [71] Wang, L.D., Ma, Z., Liu, S.G. and Huang, Z.Y. (2014) *In Situ* Growth Mechanism and the Thermodynamic Functions of Zinc Oxide Nano-Arrays and Hierarchical Structure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **115**, 201-208. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3173-5>
- [72] Chen, J., Ma, Y.J., Fan, G.C., Li, Y.F., Jiang, J.Y. and Huang, Z.Y. (2011) Thermokinetic Study on Growth Process of CdS Nanocrystals by *In Situ* Microcalorimetry. *Materials Letters*, **65**, 1768-1771. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.038>
- [73] Jiang, J.Y., Huang, Z.Y., Xiao, Q., Mi, Y. and Li, Y.F. (2010) Synthesis and Growth Thermodynamic Studies of CdS Nanocrystals Using Isothermal Titration Calorimetry. *Thermochimica Acta*, **503**, 136-140. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.03.010>
- [74] Bai, G.Y., Wang, Y.J., Nichifor, M. and Bastos, M. (2013) Critical Role of the Degree of Substitution in the Interaction of Biocompatible Cholic Acid-Modified Dextrans with Phosphatidylcholine Liposomes. *Langmuir*, **29**, 13258-13268. <https://doi.org/10.1021/la402754y>
- [75] Li, X.X., Huang, Z.Y., Liu, Z.J., Diao, K.S., Fan, G.C., Huang, Z.Y. and Tan, X.C. (2016) *In Situ* Photocalorimetry: An Alternative Approach to Study Photocatalysis by Tracing Heat Changes and Kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**, 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.036>

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