

基于溶解热力学原理对纳米卤化银 热力学性质的研究

覃方红¹, 邱江源¹, 肖碧源¹, 米艳^{1,2}, 黄在银^{1,2}

(1. 广西民族大学化学化工学院, 南宁 530006;

2. 广西高校食品安全与药物分析化学重点实验室, 南宁 530006)

摘要 在室温下, 可控制备了系列纳米卤化银(AgX)材料, 并对其组成、形貌及结构进行了表征. 基于块体卤化银与纳米卤化银热力学性质的本质差异, 结合溶解热力学 Debye-Hückel 等基本理论公式, 通过与块体材料对比, 导出了纳米卤化银的表面热力学、偏摩尔表面热力学和规定热力学函数的关系式. 为测定难溶盐类纳米材料的表面热力学和规定热力学函数提供了行之有效的新方法.

关键词 纳米卤化银; 溶解热力学法; 热力学函数; 温度效应

中图分类号 O645

文献标志码 A

纳米材料是 21 世纪最受关注的材料之一. 纳米材料的出现为解决传统材料无法解决或难以解决的难题提供了广阔的空间^[1~3]. 当材料的尺寸减小达到纳米量级时, 其理化性质将会随之发生显著的变化, 如比表面积、表面能和溶解度等急剧增大, 以及出现显著界面效应和表面效应, 因而在催化、传感、光学和磁学等领域被广泛地应用与研究^[4~6]. Yin 等^[7]研究发现, 铂纳米粒子在喹啉选择性加氢催化反应中的颗粒尺寸与催化性能之间具有重要的构效关系. 汤焕丰等^[8,9]和薛永强等^[10]研究发现, 不同粒径氧化亚铜纳米材料的热力学性质与其自身结构紧密相关, 且直接影响纳米材料的催化、吸附以及生物活性. 但目前纳米材料的热力学理论研究仍不深入, 因此, 发展一种科学的理论与方法研究真实体系纳米材料的热力学性质是当前纳米物理化学亟待解决的科学难题^[11].

纳米卤化银是难溶盐类纳米材料的典型代表, 近年来, 纳米卤化银因其自身独特性质而在感光、气象、光催化及生物等领域成为研究热点. Lai 等^[12]可控制备了纳米 AgBr 和纳米 AgI 负载于纤维素上的复合材料, 其在抗菌方面展现出优异的性能; Zhang 等^[13]研究发现, AgBr 光催化降解污染物的活性与其形貌关系密切, 其中球形 AgBr 的光催化活性明显高于其它形貌 AgBr, 并认为主要原因是不同形貌的 AgBr 比表面积存在差异导致对光的吸收性能发生了变化; Najafi 等^[14]研究了纳米 AgI 对雨水成核的影响, 有望实现按照需求增加雨雪量的目的. 尽管纳米卤化银的制备和应用已经取得了长足的发展, 但有关热力学性质仍待深入研究. 如纳米卤化银材料因卤素离子 X⁻与 Ag⁺形成极强的化学键, 在制备过程中极易发生颗粒团聚现象^[15~17], 是否与其表面热力学性质密切相关; 块体卤化银的标准摩尔平衡常数大小依次为氯化银>溴化银>碘化银, 当粒度减小至纳米尺寸以下是否仍遵循以上顺序等, 是值得深入研究的问题.

本文在本课题组前期工作^[18~20]的基础上, 以在室温下采用微乳液法可控制备的纳米卤化银为研究对象, 采用操作简单、灵敏度高且可直接测定真实体系的热力学参数溶解度法, 结合 Debye-Hückel 等基本理论公式, 得到了纳米卤化银的标准摩尔平衡常数; 在此基础上, 计算了纳米卤化银的溶解热

收稿日期: 2018-07-17. 网络出版日期: 2018-09-29.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21273050, 21573048, 21873022)和广西研究生教育创新计划项目(批准号: gxun-chxzs2018062)资助.

联系人简介: 黄在银, 男, 教授, 主要从事纳米物理化学方面的研究. E-mail: huangzaiyin@163.com

米艳, 女, 博士, 讲师, 主要从事纳米物理化学方面的研究. E-mail: miyan@gxun.edu.cn

力学函数、表面热力学函数、偏摩尔表面热力学函数和摩尔生成热力学函数, 并研究了热力学函数随温度的变化关系.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸银和碘化钾购于广东光华科技股份有限公司; 氯化钠和柠檬酸购于国药集团化学试剂有限公司; 溴化钠、氯化银、溴化银和碘化银购于麦克林化学试剂有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵购于天津市光复精细化工研究所; 丙酮购于成都市科龙化工试剂厂; 无水乙醇购于汕头西陇化工股份有限公司. 以上试剂均为分析纯.

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, SUPRA 55 Sapphire, 德国卡尔蔡司公司); 电导率仪(DDS-308, 上海佑刻仪器公司); X射线粉末衍射仪(XRD, MiniFlex 600, 日本理学株式会社).

1.2 实验过程

称取 33.53 mg 十六烷基三甲基溴化铵并溶于 100 mL 去离子水中, 以 600 r/min 转速搅拌 30 min 后, 逐滴加入 1 mL 0.5 mol/L AgNO_3 溶液并继续搅拌 5 min, 然后逐滴加入 1 mL 0.5 mol/L NaCl 溶液, 室温下反应 3 h. 所得沉淀分别使用丙酮、去离子水和乙醇洗涤数次, 置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 6 h, 即得到 AgCl 纳米颗粒. 采用类似方法制备 AgBr 和 AgI 纳米颗粒^[15-17].

使用电导率仪测定样品饱和溶液在 288.15, 298.15, 308.15, 318.15, 328.15 K 下的电导率. 平行实验 3 次, 取平均值.

2 结果与讨论

2.1 形貌的表征

图 1 和图 2 分别为块体和纳米卤化银(AgCl, AgBr, AgI)的 SEM 照片. 从图中可知, 各样品粒径较均一、分散性良好. 粒径统计纳米氯化银、溴化银、碘化银的粒径分布范围为 15~60 nm, 20~42 nm 和 30~100 nm(图 3).

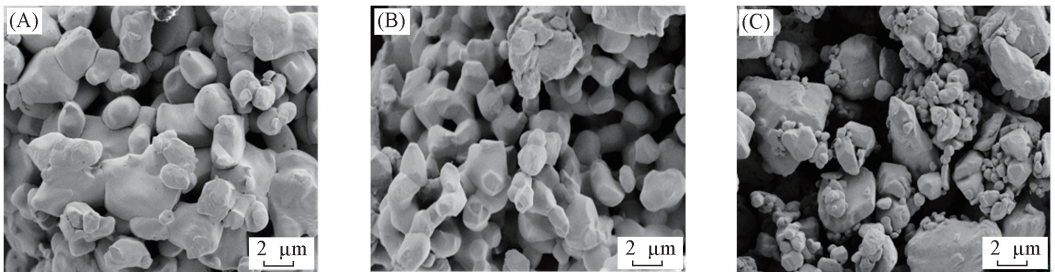


Fig.1 SEM images of bulk-AgCl(A), bulk-AgBr(B) and bulk-AgI(C)

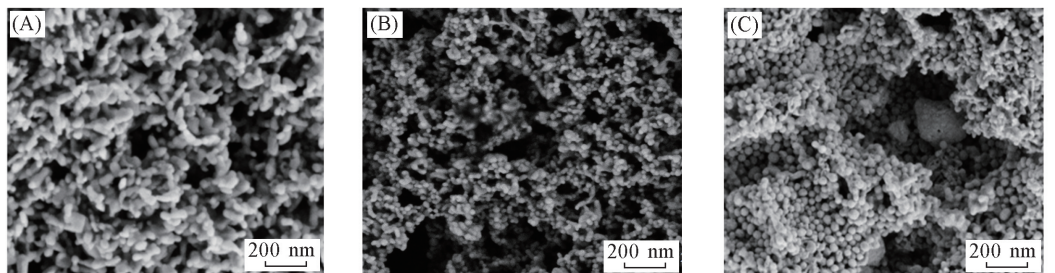


Fig.2 SEM images of nano-AgCl(A), nano-AgBr(B) and nano-AgI(C)

图 4 为 AgX 的 XRD 谱图, 结果显示, 卤化银产物的衍射峰分别与标准卡片 AgCl(JPCDS No. 31-1238)、AgBr(JPCDS No. 06-0438)和 AgI(JPCDS No. 09-0374)相对应, 所有产物各行射峰强度较强, 峰宽较窄, 表明它们具有良好的结晶度; 未见出现 Ag(0)的衍射峰, 表明所制备的纳米晶较纯.

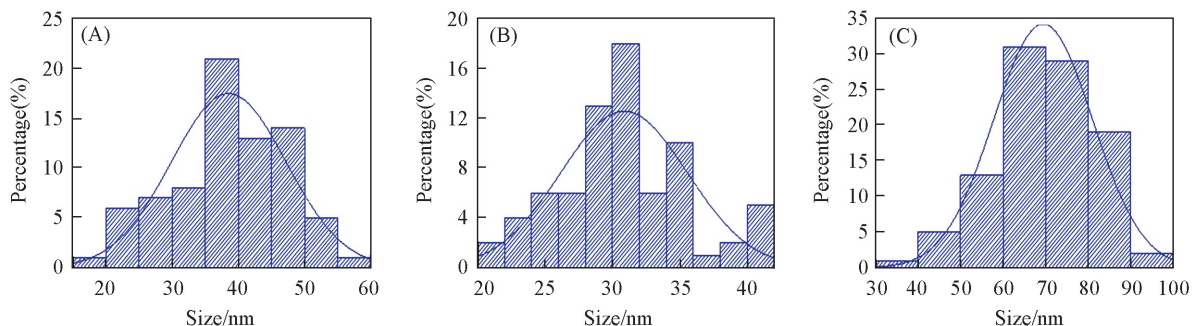


Fig.3 Particle size distribution histogram of nano-AgCl(A), nano-AgBr(B) and nano-AgI(C)

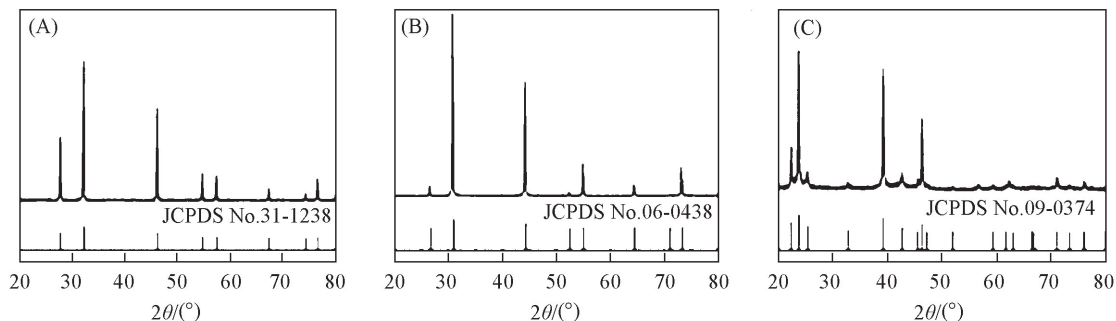


Fig.4 XRD patterns of nano-AgCl(A), nano-AgBr(B) and nano-AgI(C)

2.2 溶解热力学函数

计算 AgX 溶解平衡常数时, 可以将溶解看作是一种反应, 溶解平衡常数可通过以下公式计算^[21]:

$$k_{\text{AgX}} = k_r - k_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

$$c_{\text{AgX}} = \frac{k_{\text{AgX}}}{\Lambda_{m, \text{AgX}}} \quad (2)$$

式中: k_{AgX} 为纳米 AgX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的电导率; k_r 为溶液的电导率; $k_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的电导率; $\Lambda_{m, \text{AgX}}$ 为纳米 AgX 的摩尔电导率; c_{AgX} 为溶解于水中纳米 AgX 的浓度。

$$\Lambda_{m, \text{AgX}} = \Lambda_{m, \text{AgX}}^\infty = \lambda_{m, \text{Ag}^+}^\infty + \lambda_{m, \text{X}^-}^\infty \quad (3)$$

式中: $\Lambda_{m, \text{AgX}}^\infty$ 分别为卤化银的极限摩尔电导率; $\lambda_{m, \text{Ag}^+}^\infty$ 表示银离子的极限摩尔电导率; $\lambda_{m, \text{X}^-}^\infty$ 表示卤离子的极限摩尔电导率。

由于纳米 AgX 的水溶液为极稀溶液, 且为强电解质, 当体系到达溶解平衡时会有以下关系:

$$c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{X}^-} = c_{\text{AgX}} \quad (4)$$

将 AgX 溶解看作是一种反应, 溶解平衡常数 k_{sp} 可以通过下式计算:

$$k_{\text{sp}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{X}^-} = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{c_{\text{Ag}^+}}{c^\ominus} \right) \cdot \left(\frac{c_{\text{X}^-}}{c^\ominus} \right) \quad (5)$$

式中: a_{Ag^+} 和 a_{X^-} 分别为银离子与卤素离子 (Cl^- , Br^- , I^-) 的活度, γ_{\pm} 为平均活度因子, 可由 Debye-Hückel 公式计算:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad (6)$$

式中: A , B 为常数, I 为离子强度; z_+ 和 z_- 分别为正负离子所带电荷数. 离子强度 I 的定义为溶液中每种离子 B 的质量摩尔浓度 (m_B) 乘以该离子的价数 (z_B) 平方和的一半, 表示为

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2 \quad (7)$$

式中: m_B 是 B 离子的质量摩尔浓度。

分别测得了 288.15, 298.15, 308.15, 318.15, 328.15 K 下纳米 AgX 和对应的块体材料溶解在水

中的电导率, 根据式(5)计算了其在水中的溶解平衡常数 k_{sp} , 具体结果如表 1 所示.

Table 1 Standard equilibrium constant of AgX

T/K	$k_{sp}/(L \cdot mol^{-1})$					
	Nano-AgCl	Bulk-AgCl	Nano-AgBr	Bulk-AgBr	Nano-AgI	Bulk-AgI
288.15	2.11×10^{-9}	7.33×10^{-11}	4.24×10^{-11}	5.71×10^{-13}	5.23×10^{-15}	7.42×10^{-16}
298.15	2.59×10^{-9}	7.89×10^{-11}	5.48×10^{-11}	8.46×10^{-13}	2.26×10^{-14}	2.32×10^{-15}
308.15	3.26×10^{-9}	1.49×10^{-10}	6.53×10^{-11}	1.81×10^{-12}	4.24×10^{-14}	6.10×10^{-15}
318.15	5.51×10^{-9}	2.94×10^{-10}	8.52×10^{-11}	2.11×10^{-12}	7.78×10^{-14}	1.29×10^{-14}
328.15	1.05×10^{-8}	4.72×10^{-10}	1.02×10^{-10}	4.01×10^{-12}	1.36×10^{-13}	2.36×10^{-14}

由表 1 可知, 溶解平衡常数随温度的升高而增大, 这是由于卤化银的溶解需要破坏其晶格能, 是一个吸热的过程 ($\Delta H > 0$).

根据标准溶解平衡常数, 可计算标准摩尔溶解 Gibbs 自由能:

$$\Delta G_m^\ominus = -RT \ln k^\ominus \quad (8)$$

式中: ΔG_m^\ominus ($kJ \cdot mol^{-1}$) 为标准摩尔溶解 Gibbs 自由能; R ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) 为气体常数; T (K) 为反应温度.

纳米 AgX 和对应块体材料的标准摩尔溶解 Gibbs 自由能如表 2 所示.

Table 2 Standard molar dissolved Gibbs free energy of AgX

T/K	$\Delta G_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$					
	Nano-AgCl	Bulk-AgCl	Nano-AgBr	Bulk-AgBr	Nano-AgI	Bulk-AgI
288.15	53.46	56.41	55.21	67.53	72.13	83.45
298.15	54.71	57.17	57.31	68.93	72.37	83.52
308.15	55.96	58.15	59.72	70.36	72.95	83.85
318.15	56.34	58.27	61.33	71.12	73.75	84.65
328.15	56.82	58.59	62.76	71.59	74.58	85.28

根据表 2 中的数据, 对不同温度下 AgX 标准摩尔溶解 Gibbs 自由能对温度作图, 见图 5.

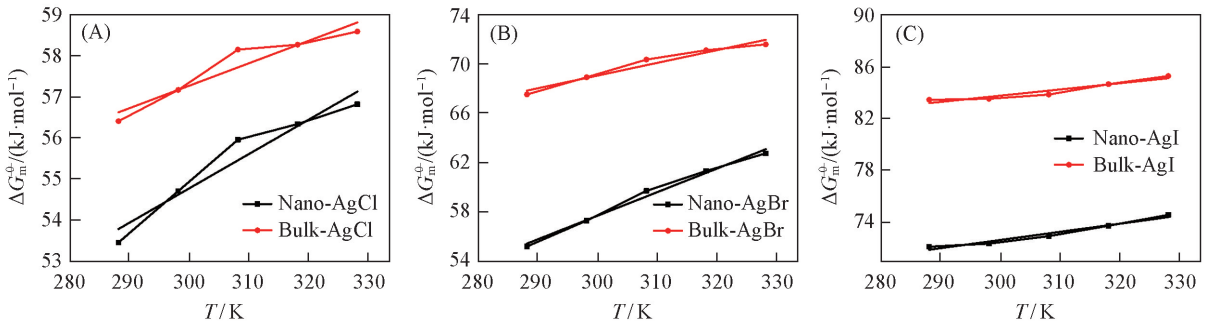


Fig.5 Standard molar dissolved Gibbs free energy of AgX vs. T

由图 5 可知, 块体卤化银的标准摩尔溶解 Gibbs 自由能均大于对应的纳米材料, 且纳米材料 ΔG_m^\ominus 随温度的上升速率高于对应的块体材料, 由 Kelvin 公式:

$$\ln \frac{s_2}{s_1} = \frac{M}{RT} \cdot \frac{2\gamma}{\rho} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (9)$$

式中: s_1 和 s_2 为固体的溶解度; R_1 和 R_2 为颗粒半径; M 为颗粒的平均摩尔质量; ρ 为颗粒密度; γ 为颗粒与其饱和溶液间的界面张力 (在溶解体系中即为溶解 Gibbs 自由能). 可知粒度越小的化学键更易解离, 需要的溶解 Gibbs 自由能越低.

标准摩尔溶解 Gibbs 自由能随着温度升高而增大, 与温度的线性关系较好. 标准溶解焓 (ΔH_m^\ominus) 在温度变化范围不大时, 可视为该温度范围内的平均值, 可以通过标准摩尔溶解 Gibbs 自由能和温度的关系线性回归计算. 因此可以根据下式:

$$\Delta G_m^\ominus = \Delta H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus \quad (10)$$

获得纳米 AgX 和对应块体材料的标准摩尔溶解焓 (ΔS_m^\ominus) 和标准摩尔溶解焓, 如表 3 所示.

Table 3 Standard molar dissolved enthalpy and entropy of AgX

System	$\Delta H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Nano-AgCl	32.11	-75.52
Bulk-AgCl	39.89	-57.61
Nano-AgBr	3.43	-181.12
Bulk-AgBr	38.14	-103.10
Nano-AgI	51.48	-89.14
Bulk-AgI	67.19	-55.30

2.3 表面热力学函数

对于块体材料, 由于其比表面积与纳米材料相比很小, 其溶解 Gibbs 自由能几乎全部存在于体相中^[22~24].

$$G_{\text{NP}}^{\text{s}} = \Delta G_{\text{m}}^{\text{b}} - \Delta G_{\text{m}}^{\text{n}} \quad (11)$$

式中: G_{NP}^{s} 为纳米材料的偏摩尔表面 Gibbs 自由能; $\Delta G_{\text{m}}^{\text{b}}$ 为块体材料的摩尔溶解 Gibbs 自由能; $\Delta G_{\text{m}}^{\text{n}}$ 为纳米材料的摩尔溶解 Gibbs 自由能. 当 $1/r$ 趋于 0 时, 可得到块体的标准摩尔溶解 Gibbs 自由能, 将实际状态当作标准状态时, 则

$$G_{\text{NP}}^{\text{s}} = \Delta G_{\text{m}}^{\text{b}, \ominus} - \Delta G_{\text{m}}^{\text{n}, \ominus} \quad (12)$$

同理可以得到纳米卤化银的偏摩尔表面焓和偏摩尔表面熵:

$$H_{\text{NP}}^{\text{s}} = \Delta H_{\text{m}}^{\text{b}, \ominus} - \Delta H_{\text{m}}^{\text{n}, \ominus} \quad (13)$$

$$S_{\text{NP}}^{\text{s}} = \Delta S_{\text{m}}^{\text{b}, \ominus} - \Delta S_{\text{m}}^{\text{n}, \ominus} \quad (14)$$

式中: G_{NP}^{s} , H_{NP}^{s} , S_{NP}^{s} 分别为纳米材料的偏摩尔表面 Gibbs 自由能、偏摩尔表面焓、偏摩尔表面熵, $\Delta G_{\text{m}}^{\text{b}, \ominus}$, $\Delta H_{\text{m}}^{\text{b}, \ominus}$, $\Delta S_{\text{m}}^{\text{b}, \ominus}$ 分别为块体材料的标准摩尔溶解 Gibbs 自由能、标准摩尔溶解焓、标准摩尔溶解熵, $\Delta G_{\text{m}}^{\text{n}, \ominus}$, $\Delta H_{\text{m}}^{\text{n}, \ominus}$, $\Delta S_{\text{m}}^{\text{n}, \ominus}$ 分别为纳米材料的标准摩尔溶解 Gibbs 自由能、标准摩尔溶解焓、标准摩尔溶解熵.

由于溶解过程属于粒径变化的过程, 所以实际纳米材料的溶解热力学函数为偏摩尔表面热力学函数; 依据 Xue 等^[22~24]证明的偏摩尔热力学函数是表面热力学函数的 2/3 倍, 即可计算纳米材料的表面热力学函数. 纳米 AgX 偏摩尔与表面 Gibbs 自由能如表 4 所示. 由表 4 可知, 纳米 AgX 的偏摩尔表面 Gibbs 自由能随温度的升高有递减的趋势, 符合 Gibbs-Helmholtz 方程:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (15)$$

当 $\Delta H > 0$ 时, Gibbs 自由能呈随温度升高而降低的变化规律. 摩尔表面 Gibbs 自由能随温度的升高呈递减趋势, 与偏摩尔表面热力学函数随温度的变化一致, 其中纳米 AgBr 和 AgI 的表面 Gibbs 自由能相对较大, 为文献[15~17]报道控制合成时团聚现象明显提供了有力的数据支撑. 结合以上公式计算纳米 AgX 和相应块体材料溶解平衡时的偏摩尔表面焓和偏摩尔表面熵, 结果如表 5 所示.

Table 4 Partial molar surface and molar surface Gibbs free energy of AgX

T/K	$G_{\text{NP}}^{\text{s}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$G_{\text{m}}^{\text{s}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	Nano-AgCl	Nano-AgBr	Nano-AgI	Nano-AgCl	Nano-AgBr	Nano-AgI
288.15	2.95	12.32	11.32	4.43	18.48	16.98
298.15	2.46	11.62	11.15	3.69	17.43	16.73
308.15	2.19	10.64	10.90	3.28	15.96	16.35
318.15	1.93	9.79	10.90	2.90	14.69	16.35
328.15	1.77	8.83	10.70	2.66	13.24	16.05

Table 5 Partial molar surface as well as molar surface enthalpy and entropy of nano-AgX

System	$H_{\text{NP}}^{\text{s}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$H_{\text{m}}^{\text{s}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{\text{NP}}^{\text{s}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$S_{\text{m}}^{\text{s}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Nano-AgCl	7.78	11.66	17.09	25.64
Nano-AgBr	34.70	52.05	78.02	117.03
Nano-AgI	15.71	23.56	33.84	50.76

纳米材料是由体相和表相两部分组成, 其中假设纳米材料的体相与块体材料的体相部分相同, 并忽略块体材料的表相^[22~24] 即有:

$$\Delta_f G_m^{n,\oplus} = \Delta_f G_m^{b,\oplus} + G_m^s \quad (16)$$

$$\Delta_f H_m^{n,\oplus} = \Delta_f H_m^{b,\oplus} + H_m^s \quad (17)$$

$$S_m^{n,\oplus} = S_m^{b,\oplus} + S_m^s \quad (18)$$

式中: G_m^s , H_m^s , S_m^s 分别为纳米材料的摩尔表面 Gibbs 自由能、摩尔表面焓、摩尔表面熵; $\Delta_f G_m^{b,\oplus}$, $\Delta_f H_m^{b,\oplus}$, $S_m^{b,\oplus}$ 分别为块体材料的标准摩尔生成 Gibbs 自由能、标准摩尔生成焓和标准摩尔生成熵, $\Delta_f G_m^{n,\oplus}$, $\Delta_f H_m^{n,\oplus}$, $S_m^{n,\oplus}$ 分别为纳米材料的标准摩尔生成 Gibbs 自由能、标准摩尔生成焓、标准摩尔生成熵. 具体数据如表 6 所示.

Table 6 Standard molar formation thermodynamic functions of AgX

System	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Bulk-AgCl	-127.01 ^[25]	-109.80	96.25
Nano-AgCl	-115.35	-105.38	121.88
Bulk-AgBr	-100.37 ^[25]	-96.90	107.11
Nano-AgBr	-48.32	-78.42	224.14
Bulk-AgI	-61.48 ^[25]	-66.19	115.50
Nano-AgI	-37.92	-49.21	64.74

3 结 论

测定了纳米与块体 AgCl, AgBr, AgI 在 5 个温度下达到溶解平衡时的电导率, 依据溶解热力学理论计算了溶解平衡常数、溶解焓、溶解熵、溶解 Gibbs 自由能, 通过与块体对比, 进一步研究了纳米卤化银的表面 Gibbs 自由能、表面熵、表面焓; 在表面热力学函数基础上, 计算了纳米卤化银的摩尔生成热力学函数, 研究了其纳米材料溶解热力学及表面热力学函数随温度的变化规律, 并结合物理化学基本理论分析了其原因. 通过纳米材料的表面热力学函数计算了解纳米材料的摩尔生成热力学函数. 通过实验与理论相结合, 对纳米材料溶解热力学及表面热力学函数随温度的变化规律进行研究. 本文发展了一种获取纳米材料热力学函数的新理论方法, 对于难溶盐类纳米材料溶解性质、感光、催化、吸附等方面的研究具有指导意义.

参 考 文 献

- [1] Zayats A. V., Smolyaninov I. I., Maradudin A. A., *Phys. Rep.*, **2005**, 408(3), 131—314
- [2] Skomski R., *J. Phys-Condens Mat.*, **2003**, R841—R896
- [3] Polshettiwar V., Varma R. S., *Green Chem.*, **2010**, 12(5), 743—754
- [4] Wan T., Li X. X., Huang Z. Y., Qiu J. Y., Zuo C., Tan X. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(12), 226—230(万婷, 李星星, 黄在银, 邱江源, 左晨, 谭学才. 高等学校化学学报, **2017**, 38(12), 226—230)
- [5] Liu Z. J., Fan G. C., Li X. X., Tan X. C., Zhong L. Y., Huang Z. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(2), 212—214(刘作娇, 范高超, 李星星, 谭学才, 钟莲云, 黄在银. 高等学校化学学报, **2015**, 36(2), 212—214)
- [6] Wagne R. F., Macedo L. J., Opdahl A., *Anal. Chem.*, **2015**, 87(15), 7825—7832
- [7] Bai L. C., Wang X., Chen Q., Ye Y. F., Zheng H. Q., Guo J. H., Yin Y. D., Gao C. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 15656—15661
- [8] Tang H. F., Huang Z. Y., Xiao M., *Acta Phys-Chim. Sin.*, **2016**, 32(11), 2678—2684(汤焕丰, 黄在银, 肖明. 物理化学学报, **2016**, 32(11), 2678—2684)
- [9] Xiao M., Huang Z. Y., Tang H. F., Lu S. T., Liu C., *Acta Phys-Chim. Sin.*, **2017**, 33(2), 399—406(肖明, 黄在银, 汤焕丰, 陆桑婷, 刘超. 物理化学学报, **2017**, 33(2), 399—406)
- [10] Lai W. P., Xue Y. Q., Lian P., Ge Z. X., Wang B. Z., Zhang Z. Z., *Acta Phys-Chim. Sin.*, **2007**, 23(4), 508—512(来蔚鹏, 薛永强, 廉鹏, 葛忠学, 王伯周, 张志忠. 物理化学学报, **2007**, 23(4), 508—512)
- [11] Alexandra N., *Phys. Chem. Miner.*, **1977**, 2(1/2), 89—104
- [12] Lai S. S., Mhaske S. T., *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 291, 266—279
- [13] Tang H., Wang Y., Zhang D., Wu K., Huang H., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2016**, 27(7), 6955—6963

- [14] Najafi M., Javanmard S., Mohammad-Hosseinzadeh F., *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 12(1), 87—104
- [15] Li J., *Study on Synthesis of Silver Chloride Nanoparticles and Surface Modification*, Jilin University, Changchun, **2007**(李静. 氯化银纳米粒子的制备及其表面改性的研究, 长春: 吉林大学, **2007**)
- [16] Xu Y., *The Study on Synthesis of Silver Bromide Nanoparticles and Its Photocatalytic Activity*, Jilin University, Changchun, **2011**(徐瑶. 纳米溴化银的制备及其光催化性能的研究, 长春: 吉林大学, **2011**)
- [17] Zhang J. H., Jin D. T., Liu X. L., Liang J. S., Li G. Y., Jiang Z. H., *Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition)*, **2010**, 40(1), 77—81(张景红, 金德镇, 刘先黎, 连建设, 李光玉, 江中浩. 吉林大学学报(工学版), **2010**, 40(1), 77—81)
- [18] Li X. X., Huang Z. Y., Zhong L. Y., Wang T. H., Tan X. C., *Chin. Sci. Bull.*, **2014**, 59(25), 2490—2498(李星星, 黄在银, 钟连云, 王腾辉, 谭学才. 科学通报, **2014**, 59(25), 2490—2498)
- [19] Fan G. C., Ma Z., Huang Z. Y., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2013**, 116(1), 485—489
- [20] Tang H. F., Huang Z. Y., Xiao M., Liang M., Chen L. Y., *Acta Phys-Chim. Sin.*, **2016**, 32(12), 2891—2897(汤焕丰, 黄在银, 肖明, 梁敏, 陈栎莹. 物理化学学报, **2016**, 32(12), 2891—2897)
- [21] Fu X. C., Shen W. X., Yao T. Y., *Physical Chemistry(4th Edition)*, Higher Education Press, Beijing, **1990**(傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(第4版), 北京: 高等教育出版社, **1990**)
- [22] Xue Y. Q., Yang X. C., Cui Z. X., Lai W. P., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 115(1), 109—112
- [23] Xue Y. Q., Du J. P., Wang P. D., Wang Z. Z., *Acta Phys-Chim. Sin.*, **2005**, 21(7), 758—762(薛永强, 杜建平, 王沛东, 王志忠. 物理化学学报, **2005**, 21(7), 758—762)
- [24] Li W., Cui Z., Duan H., Xue Y., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **2016**, 122(2), 99
- [25] Dean J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, Science Press, Beijing, **1991**(J. A. 迪安. 兰氏化学手册, 北京: 科学出版社, **1991**)

Investigation into the Thermodynamic Properties of Nano-silver Halides Based on the Principle of Dissolution Thermodynamics[†]

QIN Fanghong¹, QIU Jiangyuan¹, XIAO Biyuan¹, MI Yan^{1,2*}, HUANG Zaiyin^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

2. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Food Safety and
Pharmaceutical Analytical Chemistry, Nanning 530006, China)

Abstract A series of nano-silver halide (AgX, X=Cl, Br, I) materials was prepared at room temperature. Their composition, morphology and structure were characterized. The surface thermodynamics, partial molar surface thermodynamics and specified thermodynamic functions of nano-silver halide were derived based on the essential difference between bulk-silver halide and nano-silver halide combined with Debye-Hückel formula of dissolution thermodynamics. A new effective and universal method for the determination of surface thermodynamics and thermodynamic function of insoluble salt nanomaterials is provided.

Keywords Nanometer silver halide; Dissolution thermodynamics method; Thermodynamic function; Temperature effect

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21273050, 21573048, 21873022) and the Innovation Project of Guangxi Graduate Education, China (No. gxun-chxs2018062).