

Standard Molar Enthalpy of Formation of Nano Cuprous Oxide with Similar Particle Sizes but Different Morphologies

Zifu Zhu, Zibin Ni, Jingyin Wang, Shiqiang Hu, Xiaozhu Li, Xinmin Wu*

College of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petro-Chemical Technology, Beijing
Email: wuxinmin@bipt.edu.cn

Received: Jan. 18th, 2015; accepted: Jan. 30th, 2015; published: Feb. 3rd, 2015

Copyright © 2015 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

Abstract

Four kinds of nano cuprous oxide with similar particle sizes but different morphologies were synthesized. According to the XRD and SEM pictures, their particle sizes were about 20 nm, and the morphologies were determined as sphere, cube, hexagonal prism and hexagon. A thermodynamic cycle was designed according to the law of Hess. The dissolution enthalpy of reactants and products were determined by RD496-2000 micro-calorimeter based on the designed thermodynamic cycle. And then the standard molar enthalpies of nano cuprous oxide were calculated. They are (-77.284 ± 0.191) kJ/mol, (-136.084 ± 0.194) kJ/mol, (-137.114 ± 0.203) kJ/mol and (-162.114 ± 0.220) kJ/mol. The results show that the bigger difference of the morphologies of nano cuprous oxide, the bigger difference of the standard molar formation enthalpies.

Keywords

Nano Cuprous Oxide, Different Morphologies, Micro-Calorimeter, Thermodynamic Cycle, Standard Molar Enthalpy of Formation

粒径相同形貌不同的纳米氧化亚铜的标准摩尔生成焓值

朱子富, 倪孜斌, 王婧吟, 胡士祥, 李小竹, 吴新民*

*通讯作者。

北京石油化工学院化学工程学院, 北京
Email: wuxinmin@bipt.edu.cn

收稿日期: 2015年1月18日; 录用日期: 2015年1月30日; 发布日期: 2015年2月3日

摘要

文章中合成了四种粒径相近, 形貌不同的纳米氧化亚铜, 并进行了XRD和SEM表征, 知其形貌分别为球形, 立方块, 六棱柱, 六角形, 其粒径均在20 nm左右。根据盖斯定律设计了热循环, 并通过RD496-2000微热量热仪对热循环中的反应物与生成物进行溶解焓测定, 经计算得到标准摩尔生成焓, 其值分别为 (-77.284 ± 0.191) kJ/mol, (-136.084 ± 0.194) kJ/mol, (-137.114 ± 0.203) kJ/mol, (-162.114 ± 0.220) kJ/mol。由此得到纳米氧化亚铜的标准摩尔生成焓因形貌不同而不同的结论, 且形貌差别越大, 标准生成焓值差别也越大。

关键词

纳米氧化亚铜, 不同形貌, 微热量热仪, 热力学循环, 标准摩尔生成焓

1. 引言

Cu_2O 是一种重要的 P 型半导体, 为赤铜矿结构, 禁带宽度为 2.0~2.2 eV [1], 在超导[2]、太阳能转换[3]、锂电池负极材料[4]、磁存储器[5]、气敏传感器[6]等方面有广泛应用。 Cu_2O 还是一种稳定的光催化剂, 它能在可见光辐照下使水分解成 O_2 和 H_2 。另外, Cu_2O 作为光催化剂还能够分解有机污染物, 同时它还是高光吸收系数、低成本的光伏能量发生器的良好材料。基于 Cu_2O 重要的应用价值、特殊性质, 新颖、实用和可能的更大应用潜力[7], 在材料制备研究中, 控制合成均一形貌和尺寸的无机纳米粒子受到广泛关注。近年来, 控制合成不同形貌的 Cu_2O 已成为研究热点, 并已成功合成 Cu_2O 一维结构[8]-[10]、薄膜[11] [12]及多面体结构[13]-[15]。 Cu_2O 形状及维度对其应用有很大影响。Huang [9]等制备了盒状、立方状、球状纳米 Cu_2O 并且研究了它对不同染料的吸附特性。他们还制备了不同粒径的 Cu_2O 并且比较了合成的 Cu_2O 对甲基橙的吸附和光催化性能。不同维度的 Cu_2O 比表面积和晶粒组成差异较大, 对其性能有很大影响。不同多面体的组成晶面类型不同, 而不同晶面的表面能、饱和程度、吸附能力及稳定性等各不相同, 导致不同类型的多面体在性能上表现出较大的差异[16]-[18], 增强了各形貌合成条件的可比性, 有利于合成机理的深入研究。

标准摩尔生成焓是纳米材料固有的属性。纳米材料的形成过程是一个非常复杂的热力学和动力学过程, 迄今为止, 纳米材料热力学理论体系并没有正式建立, 特别在热力学领域中, 纳米材料的熵、焓、吉布斯自由能等热力学函数值的研究仍存在盲点。因此, 如何设计实验、科学地获取纳米材料热力学函数值, 进而探索纳米材料热力学函数与尺度、形貌、微观结构、生长取向的客观联系及演变规律, 建立纳米材料基础热力学数据标准, 成为“纳米材料热力学”研究亟待解决的课题。纳米氧化亚铜的标准摩尔生成焓、熵、Gibbs 自由能等热力学函数值尚未见到报道。这就对其理论研究带来了不便, 因此测量其标准摩尔生成焓等很有必要。

本文通过设计热力学循, 对合成的四种同尺寸不同形貌纳米氧化亚铜的标准摩尔生成焓进行了测定, 并总结了其规律。

2. 纳米氧化亚铜的合成

2.1. 试剂与仪器

试剂：氯化镁、氢氧化镁、氯化亚铜、酒石酸钾钠、硫酸铜、聚乙烯吡咯烷酮、乙酸铜，均为天津市福晨化学试剂厂产品，分析纯。聚乙二醇(生化纯、天津市福晨化学试剂厂)。乙醇、柠檬酸三钠、葡萄糖、无水乙醚、氢氧化钠均为北京化工厂产品，分析纯。

仪器：RD496-2000 型微量热计(绵阳中物热分析仪器有限公司)，XD-2 X 射线衍射(北京普析通用)，Quanta-400 场发射扫描电镜(USA, FEI)。

2.2. 样品的制备

2.2.1. 球形纳米 Cu_2O 的制备

将 5 mmol 乙酸铜和表面活性剂 PVP 18 mmol, PEG 18 mmol 溶于 100 mL 蒸馏水中, 磁力搅拌 15 min, 确保其完全溶解, 以一定速率向溶液中滴加 35 mmol 氢氧化钠溶液 60 mL, 搅拌 5 min 后加入 5 mmol 葡萄糖溶液 40 mL, 搅拌升温到 70°C, 反应 5 min 后移入 70°C 恒温水浴槽, 继续反应 25 min, 取出, 自然冷却至室温, 将样品分别用蒸馏水、乙醇洗涤数次, 60°C 真空干燥 3 h, 可得纳米 Cu_2O 球[19]。

2.2.2. 立方块纳米 Cu_2O 的制备

量取 20 mL 0.7 mol/L 硫酸铜和表面活性剂 PEG 24 mmol 加入到烧杯中, 磁力搅拌下, 将 40 mL 0.6 mol/L 氢氧化钠溶液加入到上述溶液中。磁力搅拌 30 min, 然后将 70 mL 0.2 mol/L 抗坏血酸逐滴加入到混合液中, 磁力搅拌 30 min, 有黄色沉淀生成。离心过滤, 用无水乙醇及去离子水洗涤数次, 60°C 下真空干燥 8 h, 得到纳米 Cu_2O 立方块[20]。

2.2.3. 六棱柱纳米 Cu_2O 的制备

硫酸铜、葡萄糖、酒石酸钾钠按 1:1.625:0.06 摩尔比溶液混合, 加一定量 OP 稀释至 100 mL, 立即转入磨口锥形瓶, 将磨口锥形瓶敞口放置水浴中, 并在微波反应器内中心位置用高火加热至体系完全变红。取出后盖上瓶塞, 放入 95°C 超级恒温槽陈化 1 h, 离心分离, 产物依次用二次水、无水乙醇、无水乙醚洗涤, 晾干, 得到纳米 Cu_2O 六棱柱[21]。

2.2.4. 六角星纳米 Cu_2O 的制备

将柠檬酸钠和硫酸铜以 1:1 的摩尔比溶解在去离子水中, 配制成浓度为 0.02 mol/L 的 Cu^{2+} 溶液 30 mL。加入浓氨水使氨水和 Cu^{2+} 摩尔比为 2:1, 用磁力搅拌器搅拌 5 min。混合均匀后取 40 mL 移入反应釜中, 加热至 200°C, 保温 15 h。取出反应釜后自然冷却, 将内衬中的样品离心分离, 用去离子水冲洗 2 次, 再用无水乙醇冲洗 1 次, 最后于 60°C 干燥 8 h, 得到纳米 Cu_2O 六角星[22]。

以上 Cu_2O 的合成参照了文献[19]-[22], 相关条件进行了摸索和改良。

3. 纳米氧化亚铜的表征

四种不同形貌的纳米 Cu_2O 的 XRD 图和 SEM 图分别如图 1、图 2 所示, XRD 图中所有的衍射峰都与 Cu_2O 标准峰一致, 图中较高的衍射强度和尖锐的衍射峰, 表明所得产物的结晶性较好, 未见有杂质峰, 表明晶型单一、晶体有较高的纯度, 根据半峰宽得到了晶体的粒径为 20 nm。由 SEM 照片可知产物尺寸和形貌分布均匀, 且尺寸大小与 XRD 结果对应。

4. 标准摩尔生成焓的测定和计算

对基准物质 KCl 在水中的溶解焓进行测量, 以鉴定所使用的量热系统的准确度, 表 1 是 298.15 K 下

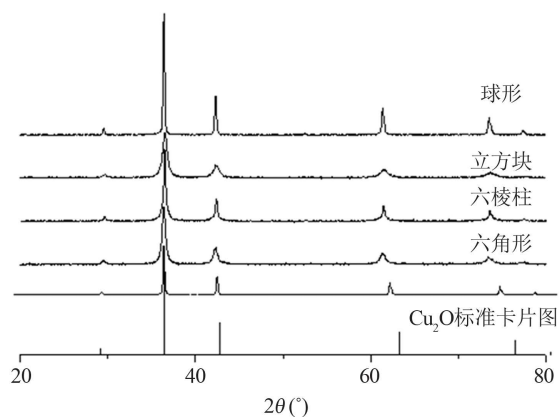


Figure 1. XRD spectra of four kind of nano cuprous oxide
图 1. 四种纳米氧化亚铜的 XRD 图

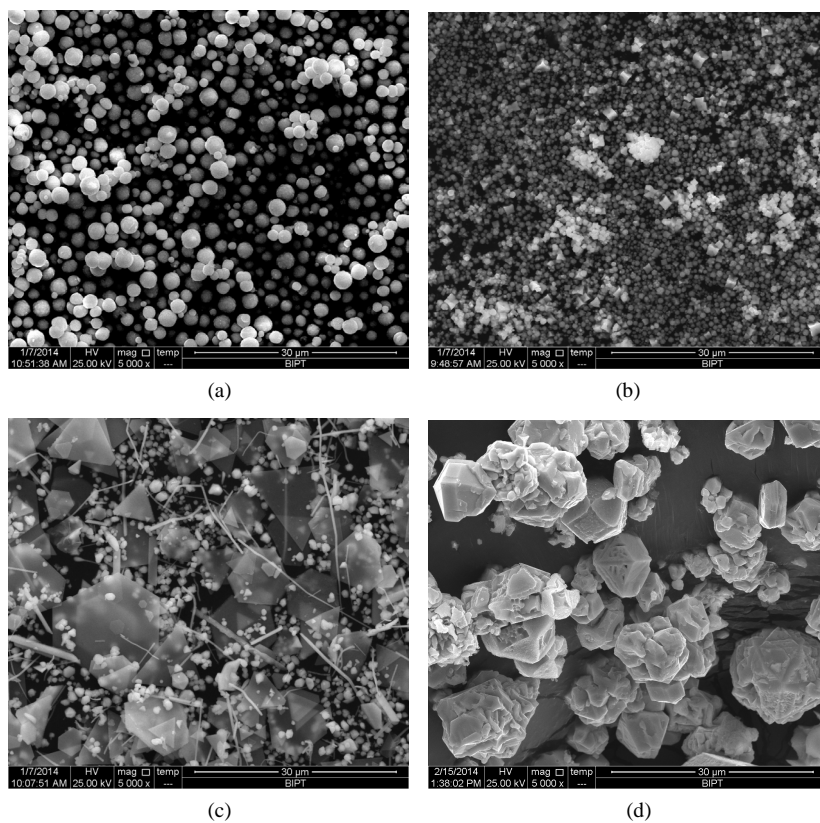


Figure 2. SEM pictures of four kind of nano cuprous oxide (a, b, c, d were denoted to the ones of sphere, cube, hexagonal prism, hexagon)
图 2. 四种纳米氧化亚铜 SEM 图(a、b、c、d 分别为球形、立方块、六棱柱、六角形)

的测量数据。

由表 1 数据可知，量热系统测定 KCl 在去离子水中的溶解焓为 (17.570 ± 0.02) kJ/mol，查阅文献[23]知 298.15 K 下的溶解焓值为 (17.518 ± 0.01) kJ/mol，二者的相对误差仅为 0.297%，表明量热系统准确可靠。

因为焓是状态函数，故根据盖斯定律，设计了图 3 热循环过程[24]。

由上述热循环可得出纳米氧化亚铜的标准摩尔生成焓，相关标准生成焓见文献[24] [25]，计算公式如下：

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m1}^\ominus &= 2\Delta_f H_{m1}^\ominus(\text{CuCl}) + \Delta_f H_{m1}^\ominus(\text{Mg}(\text{OH})_2) + 5\Delta_f H_{m1}^\ominus(\text{CuCl}) - \Delta_f H_{m1}^\ominus(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) - \Delta_r H_{m1}^\ominus + \Delta_r H_{m2}^\ominus \\ &= 2 \times (-137.2) \text{ kJ/mol} + (-924.664) \text{ kJ/mol} + 5 \times (-285.830) \text{ kJ/mol} - (-2499.0) \text{ kJ/mol} \\ &\quad - \Delta_r H_{m1}^\ominus + \Delta_r H_{m2}^\ominus \\ &= -129.214 \text{ kJ/mol} - \Delta_r H_{m1}^\ominus + \Delta_r H_{m2}^\ominus. \end{aligned}$$

在 298.15 K 及常压下，将反应物和生成物均溶解于 3.0 mL 1 mol/L 的稀盐酸中，经过 6 次实验，得到粒径为 20 nm 的球状氧化亚铜的标准摩尔生成焓，其标准摩尔反应焓变见表 2、表 3。

Table 1. The solution enthalpy of KCl in water
表 1. KCl 在水中的溶解焓值数据

Reaction system	NO.	$m_{\text{KCl}}(\text{g})$	$V_{\text{H}_2\text{O}}(\text{mL})$	$Q(\text{mJ})$	$\Delta_r H_{m1}^\ominus(\text{kJ/mol})$
KCl→H ₂ O	1	0.0112	3.0	2640.34	17.563
	2	0.0112	3.0	2643.35	17.583
	3	0.0112	3.0	2642.60	17.578
	4	0.0112	3.0	2639.89	17.560
	5	0.0112	3.0	2641.10	17.568
	6	0.0112	3.0	2640.80	17.566
Average value				2641.35	17.570 ± 0.02

Table 2. The solution enthalpy of reactants with special nano cuprous oxide
表 2. 粒径大小为 20 nm 球状纳米氧化亚铜反应物体系的溶解焓值数据

Reaction system	NO.	$m_{\text{Cu}_2\text{O}}(\text{g})$	$m_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}(\text{g})$	$Q_1(\text{mJ})$	$\Delta_r H_{m1}^\ominus(\text{kJ/mol})$
Cu ₂ O+MgCl ₂ ·6H ₂ O→HCl	1	0.0400	0.0565	-36923.0	-132.92
	2	0.0400	0.0565	-36950.6	-133.02
	3	0.0400	0.0565	-36913.7	-132.89
	4	0.0400	0.0565	-36898.9	-132.84
	5	0.0400	0.0565	-36917.5	-132.90
	6	0.0400	0.0565	-36900.7	-132.84
Average value				-36917.4	-132.90 ± 0.189

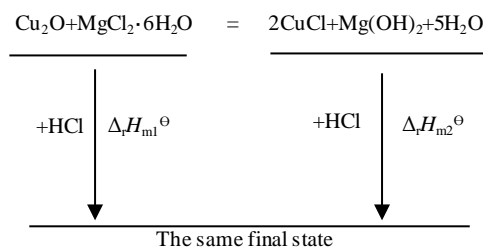


Figure 3. Thermochemical cycle of the reaction system of nano cuprous oxide
图 3. 纳米氧化亚铜反应体系的热化学循环示意图

由热力学关系式计算得 20 nm 球状纳米氧化亚铜的标准摩尔生成焓为:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{m1}^\ominus &= 2\Delta_f H_{m1}^\ominus(\text{CuCl}) + \Delta_f H_{m1}^\ominus(\text{Mg}(\text{OH})_2) + 5\Delta_f H_{m1}^\ominus(\text{CuCl}) - \Delta_f H_{m1}^\ominus(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_{m1}^\ominus + \Delta_f H_{m2}^\ominus \\ &= -129.214 \text{ kJ/mol} - \Delta_f H_{m1}^\ominus + \Delta_f H_{m2}^\ominus \\ &= -129.214 \text{ kJ/mol} - (-132.90 \pm 0.189) \text{ kJ/mol} + (-80.97 \pm 0.027) \text{ kJ/mol} \\ &= (-77.284 \pm 0.191) \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

再设计热力学循环过程见图 4。

由热力学状态函数的特性可得:

$$\begin{aligned} \Delta H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O, sphere}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O, others}) \\ &= \Delta_f H_{m3}^\ominus - \Delta_f H_{m4}^\ominus \end{aligned}$$

标准摩尔生成焓的计算

将 40 mg 其他形貌纳米氧化亚铜和 40 mg 球状纳米氧化亚铜分别与 3 mL 浓度 1 mol/L 的稀盐酸置于微量热仪中进行反应, 两体系分别经过 5 次实验, 其反应焓变、标准摩尔反应焓及平均焓值见表 4。

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O, cube}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O, sphere}) - \Delta_f H_{m3}^\ominus + \Delta_f H_{m4}^\ominus \\ &= (-77.284 \pm 0.191) \text{ kJ/mol} - (-65.59 \pm 0.014) \text{ kJ/mol} + (-124.39 \pm 0.028) \text{ kJ/mol} \\ &= -136.084 \pm 0.194 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

Table 3. The solution enthalpy of products

表 3. 生成物体系的溶解焓值数据

Reaction system	NO.	m_{CuCl} (g)	$m_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ (g)	Q_2 (mJ)	$\Delta_r H_{m2}^\ominus$ (kJ/mol)
$2\text{CuCl} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HCl}$	1	0.0553	0.0162	-22330.4	-80.39
	2	0.0553	0.0162	-22388.2	-80.60
	3	0.0553	0.0162	-22590.8	-81.33
	4	0.0553	0.0162	-22433.3	-80.76
	5	0.0553	0.0162	-22667.3	-81.60
	6	0.0553	0.0162	-22539.8	-81.14
Average value				-22491.63	-80.97 ± 0.027

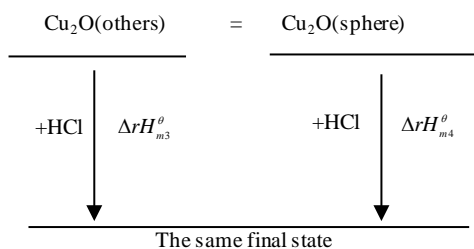


Figure 4. Thermochemical cycle of nano cuprous oxide of reaction system

图 4. 氧化亚铜纳米反应体系的热化学循环示意图

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O, hexagonal prism}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O, sphere}) - \Delta_f H_{m3}^\ominus + \Delta_f H_{m4}^\ominus \\ &= (-77.284 \pm 0.191) \text{ kJ/mol} - (-64.56 \pm 0.062) \text{ kJ/mol} + (-124.39 \pm 0.028) \text{ kJ/mol} \\ &= -137.114 \pm 0.203 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O, hexagon}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O, sphere}) - \Delta_f H_{m3}^\ominus + \Delta_f H_{m4}^\ominus \\ &= (-77.284 \pm 0.191) \text{ kJ/mol} - (-39.56 \pm 0.105) \text{ kJ/mol} + (-124.39 \pm 0.028) \text{ kJ/mol} \\ &= -162.114 \pm 0.220 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

将以上数据汇总以形貌为纵轴，以对应的标准摩尔生成焓为横轴，绘制图 5 不同形貌与标准摩尔生成焓对应图。

5. 结果分析与讨论

测量数据表明处于纳米级氧化亚铜的标准摩尔生成焓相比较于文献[25]给出的标准摩尔生成焓(-168.6 kJ/mol)变大。其中六棱柱、立方块的标准摩尔生成焓(-136.084 ± 0.194) kJ/mol、(-137.114 ± 0.203) kJ/mol 相近这是因为其形貌同属柱类结构。六角形的标准摩尔生成焓最小(-162.114 ± 0.220) kJ/mol 与文

Table 4. The standard molar enthalpy of formation of nano cuprous oxide with 20 nm and the ones of other
表 4. 20 nm 球状纳米氧化亚铜与其它形貌纳米氧化亚铜的溶解反应焓数据

Reaction system	NO.	Sphere		Cube		Hexagonal prism		Hexagon	
		Q (mJ)	$\Delta_f H_{m3}^\ominus$ (kJ/mol)	Q (mJ)	$\Delta_f H_{m4}^\ominus$ (kJ/mol)	Q (mJ)	$\Delta_f H_{m4}^\ominus$ (kJ/mol)	Q (mJ)	$\Delta_f H_{m4}^\ominus$ (kJ/mol)
Cu ₂ O → HCl	1	-34563.89	-124.43	-18213.89	-65.57	-17994.44	-64.78	-10975	-39.51
	2	-34575.00	-124.47	-18233.33	-65.64	-17916.67	-64.50	-11080.56	-39.89
	3	-34533.33	-124.32	-18211.11	-65.56	-17947.22	-64.61	-10944.44	-39.40
	4	-34547.22	-124.37	-18222.22	-65.60	-17902.78	-64.45	-11033.33	-39.72
	5	-34555.56	-124.40	-18219.44	-65.59	-17905.56	-64.46	-10922.22	-39.32
Average value		-34,555	-124.39 ± 0.028	-18,220	-65.59 ± 0.014	-17933.33	-64.56 ± 0.062	-10991.11	-39.5 ± 0.105

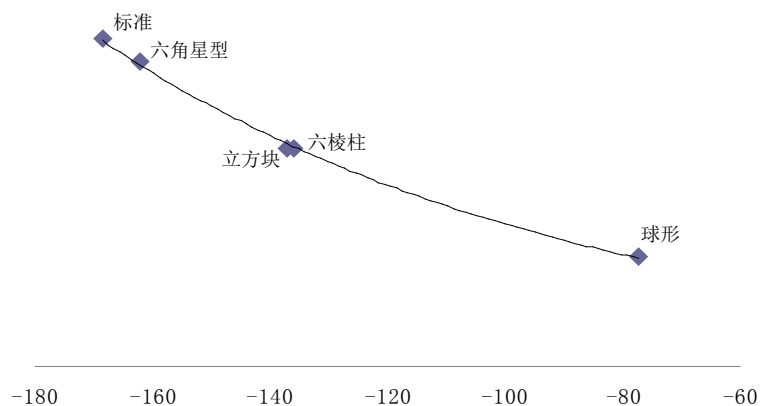


Figure 5. Different morphology and standard molar enthalpy of formation
图 5. 不同形貌与标准摩尔生成焓对应图

献给出的氧化亚铜的标准摩尔生成焓相近。根据 Gibbs 热力学关系式 $\Delta G_m^\ominus = \Delta H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus$ ，纳米氧化亚铜的稳定性是由 ΔG_m^\ominus 决定的，熵必须加以考虑。纳米氧化亚铜形态不规则决定了其具有的熵值不同。熵是混乱度的标志，球和六角星熵值较大，因此焓值的大小并不能决定纳米氧化亚铜的稳定性顺序。

基金项目

北京石油化工学院国家级大学生创新创业训练计划项目资助(2014J00007)。

参考文献 (References)

- [1] Yu, Y., Du, F.P., Yu, J.C., Zhuang, Y.Y. and Wong, P.K. (2004) One-dimensional shape-controlled preparation of porous Cu₂O nano-whiskers by using CTAB as a template. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 4640-4647.
- [2] Bohannon, E.W., Shumsky, M.G. and Switzer, J.A. (1999) Epitaxial electrodeposition of copper(I) oxide on single-crystal gold(100). *Chemistry of Materials*, **11**, 2289-2291.
- [3] Rai, B.P. (1987) Optical transmittance of thin copper films in the visible region. *Physica Status Solidi A*, **99**, 35-39.
- [4] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. and Tarascon, J.M. (2000) Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, **407**, 496-499.
- [5] Li, X., Gao, H., Murphy, C.J. and Gou, L. (2004) Nanoindentation of Cu₂O Nanocubes. *Nano Letters*, **4**, 1903-1907.
- [6] 蒋治良, 张玉兰, 梁爱惠, 韦丽丽, 王素梅 (2009) 痕量甲胎蛋白的免疫纳米金催化 - 氧化亚铜微粒共振散射光谱分析. *高等学校化学学报*, **6**, 1109-1115.
- [7] Xiong, Y.J., Li, Z.Q. and Zhang, R.J. (2003) From complex chains to 1D metal oxides: A novel strategy to Cu₂O nanowires. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 3697-3792.
- [8] Sangeeta, S., Sudhir, H. and Bryant, C.W. (2009) Electric field directed self-assembly of cuprous oxide nanostructures for photon sensing. *ACS Nano*, **12**, 3935.
- [9] Zhang, H., Ren, X. and Cui, Z.L. (2007) Shape-controlled synthesis of Cu₂O nanocrystals assisted by PVP and application as catalyst for synthesis of carbon nanofibers. *Journal of Crystal Growth*, **304**, 206-210.
- [10] Xu, J., Tang, Y.B. and Zhang, W.X. (2009) Fabrication of architectures with dual hollow structures: Arrays of Cu₂O nanotubes organized by hollow nanospheres. *Crystal Growth and Design*, **9**, 4524-4528.
- [11] Sun, F., Guo, Y. and Song, W. (2007) Morphological control of Cu₂O micro-nanostructure film by electrodeposition. *Journal of Crystal Growth*, **304**, 425-429.
- [12] Nian, J.N., Hu, C.C. and Teng, H.S. (2008) Electrodeposited p-type Cu₂O for H₂ evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 2897-2903.
- [13] Gou, L.F. and Murphy, C.J. (2004) Controlling the size of Cu₂O nanocubes from 200 to 25 nm. *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 735-738.
- [14] Radi, A., Pradhan, D., Sohn, Y. and Leung, K.T. (2010) Nanoscale shape and size control of cubic, cuboctahedral, and octahedral Cu-Cu₂O core-shell nanoparticles on Si(100) by one-step, templateless, capping-agent-free electrodeposition. *ACS Nano*, **4**, 1553-1560.
- [15] Yao, K.X., Yin, X.M. and Wang, T.H. (2010) Synthesis, self-assembly, disassembly, and reassembly of types of Cu₂O nanocrystals uniaxially with {001} or {110} planes. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 6131-6144.
- [16] Zhang, Y., Deng, B. and Zhang, T.R. (2010) Shape effects of Cu₂O polyhedral microcrystals on photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry*, **114**, 5073-5079.
- [17] 李巍, 戚传松, 吴新民, 荣华, 龚良发 (2011) 咪唑氟硼酸类离子液体熔点与分子内相互作用能的关系. *物理化学学报*, **9**, 2059-2064.
- [18] 李宗臻, 杜芳林 (2009) 液相合成不同形貌的 Cu₂O 微晶. *青岛科技大学学报:自然科学版*, **6**, 483-486.
- [19] 宋继梅, 张蕙, 王红, 杨东, 张小霞, 滕曦瑶, 王静 (2012) 氢氧根辅助氧化亚铜的形貌控制合成及其性质研究. *安徽大学学报:自然科学版*, **1**, 18-25.
- [20] 吴正翠, 邵明望, 张文敏, 孙益民 (2001) 微波辐照下均分散氧化亚铜超细粒子的制备. *安徽师范大学学报:自然科学版*, **4**, 356-358.
- [21] 宁甲甲, 肖宁如, 林奥雷 (2011) 氧化亚铜微米晶的制备及形成机制. *高等学校化学学报*, **4**, 809-813.
- [22] Hu, R.Z., Liang, Y.J. and Yang, Z.Q. (1987) Solution heat of KCl in water at 308.15 K. *Chemical Engineering*, **4**, 74.

- [23] 吴新民, 刘义, 屈松生, 张大顺, 刘平, 王春艳 (2001) 稀土脯氨酸配合物 $[\text{RE}_2(\text{L-Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$ 的标准生成焓测定. *物理化学学报*, **10**, 956-960.
- [24] 伊赫桑·巴伦 (2003) 纯物质热化学数据手册. 科学出版社, 北京.
- [25] J.A. 迪安 (2003) 兰氏化学手册. 科学出版社, 北京.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

