

加料方式对超细氧化亚铜粉体分散性与粒度稳定性的影响

王岳俊, 周康根, 蒋志刚

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 在不加任何添加剂和高反应物浓度的条件下, 用 CuSO_4 、 NaOH 、葡萄糖为原料制备了 Cu_2O 球形粉体. 利用扫描电镜和 smileview 软件对 Cu_2O 粉体进行了表征分析, 主要考察了加料方式对 Cu_2O 颗粒的分散性与粒度稳定性的影响, 并根据 Lamer 模型初步探讨了其影响机理. 结果表明, 当采用先将 NaOH 溶液与 CuSO_4 溶液分步缓慢混合制备 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 作为铜源, 再加入葡萄糖还原 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 制备 Cu_2O 的加料方式时, Cu_2O 颗粒按“爆发成核, 缓慢生长”的模式形成, 制得的 Cu_2O 粉体分散性高, 粒度稳定性好. 分散性高是由于缓慢的晶核生长有利于通过搅拌作用使初始晶核间的软团聚体再分散, 避免软团聚体进一步通过化学键合发展成为硬团聚. 粒度稳定性好的原因是将 NaOH 溶液分步缓慢加入到 CuSO_4 溶液中制备的前驱体 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 热稳定性好, 较好地保持了前驱体升温过程中铜源组分的单一性, 避免了还原过程中出现二次成核现象.

关 键 词: 氧化亚铜粉体; 葡萄糖还原; 分散性; 粒度控制

中图分类号: TQ131

文献标识码: A

Effects of Reactant Mixing Mode on Dispersibility and Particle Size Stability of Cuprous Oxide Particles

WANG Yue-Jun, ZHOU Kang-Gen, JIANG Zhi-Gang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Spherical Cu_2O particles were prepared under high reaction concentration and without any additives using CuSO_4 , NaOH , and glucose as raw materials. The products were characterized by XRD, SEM and smileview software. The effects of reactant mixing modes on dispersibility and size stability of Cu_2O particles were investigated. It is found that when $\text{Cu}(\text{OH})_2$ was prepared by slowly mixing NaOH and CuSO_4 solutions at first step, and then reduced by adding glucose solution at second step, Cu_2O particles were formed by so-called “rapid nucleation-slow growth” model, and well-dispersed spherical Cu_2O particles with stable particle size were prepared. The good dispersibility of Cu_2O particles can be explained by the slow growth of Cu_2O particles, which allows the soft agglomeration of Cu_2O particles to be broken by stirring and prevented from becoming hard agglomeration through chemical bond between crystal nuclei. The good particle size stability can be explained by good thermal stability of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ which allows the precursor to keep oneness during heating up and prevents the renucleation in the reduction.

Key words: cuprous oxide powder; glucose reduction; dispersibility; particle size control

氧化亚铜(Cu_2O)是一种 p 型半导体, 超细 Cu_2O 具有奇特的光电化学性质和催化活性, 可用作光电材料、电池负极材料和光催化剂等等^[1-4]. 近年, 作

者开展了以 Cu_2O 为前驱体通过氢还原法制备电子浆料用铜粉的研究^[5]. 由于铜粉的形貌与粒径基本上继承前驱体 Cu_2O 的形貌与粒径特征, 而导电浆

料对铜粉的分散性、形貌、粒径等性状指标要求很高,因此需对 Cu_2O 粒子的分散性与制备过程稳定性控制进行研究.

制备 Cu_2O 的方法主要有固相法^[6]、电解法^[7-8]、化学还原法^[9-16]、高能射线辐照法^[17-18]、水热法^[19-20]等.但是上述方法在产品分散性、形貌、粒径等质量指标以及过程控制和工业化成本等方面存在不足.近年来,化学还原法特别是以葡萄糖为还原剂制备 Cu_2O 粉末在 Cu_2O 颗粒形貌粒径的控制上取得了一定成果,如 Zhang 等^[12]以葡萄糖为还原剂,用 PVP 作添加剂,在不同反应物浓度均制备出了八面体的 Cu_2O 晶体,通过 PVP 用量调节 Cu_2O 的粒径;Liang 等^[13]通过 D-葡萄糖还原氯化铜制备了星形和花状等不同形貌的 Cu_2O 单晶;赵华涛等^[14]在将 CuSO_4 经与 NaOH 反应后用葡萄糖还原,改变加料方式和 NaOH 的浓度制备了不同形貌的 Cu_2O 晶体等.作者对高反应物浓度下葡萄糖还原 Cu(II) 制备 Cu_2O 颗粒做了初步研究,分别用 CuO 和 Cu(OH)_2 制得了方形、球形、八面体的 Cu_2O 颗粒,并初步探讨了其形貌粒径控制机理^[15-16].在前期工作的基础上,本工作系统地研究了 CuSO_4 溶液、 NaOH 溶液和葡萄糖溶液等三种原料的不同加料方式对 Cu_2O 颗粒的分散性以及粒度稳定性的影响,得到最佳的加料方式.

1 实验部分

1.1 实验试剂

五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),氢氧化钠(NaOH),葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$),所有试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化.

1.2 实验方法

称取 50 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 80 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$,分别配置 CuSO_4 溶液和葡萄糖溶液各 200 mL,量取浓度为 100 g/L 的 NaOH 溶液 200 mL,按不同加料方式将上述溶液混合于 1 L 恒温水浴反应器,在 50℃ 恒温反应 1 h,所得 Cu_2O 浆料经离心分离(3000 r/min)后,用纯水洗涤 5 次,无水乙醇洗涤 2 次,最后在 65℃ 下鼓风干燥 24 h 得到产品.溶液混合与 Cu_2O 制备过程均在搅拌条件下进行,搅拌速率为 500 r/min.加料方式如下:

(i)将各溶液加热至 50℃;先将葡萄糖溶液和 NaOH 溶液加入反应器混合,而后迅速加入 CuSO_4 溶液(简称“铜盐后加法”).

(ii)将各溶液加热至 50℃;先将葡萄糖溶液和 CuSO_4 溶液加入反应器混合,而后迅速加入 NaOH

溶液(简称“碱液后加法”).

(iii)将常温的 CuSO_4 溶液加入反应器,而后将常温的 NaOH 溶液迅速与 CuSO_4 溶液混合,再将混合浆料加热至 50℃,最后加入预先升温至 50℃ 的葡萄糖溶液(简称“快速混合葡萄糖后加法”).

(iv)先将常温的 CuSO_4 溶液加入反应器,而后每隔 10 min 加入 20 mL 常温的 NaOH 溶液,待 NaOH 溶液加完后继续搅拌 15 min,然后将浆料升温至 50℃,最后加入预先加热至 50℃ 的葡萄糖溶液(简称“分步混合葡萄糖后加法”).

1.3 样品表征

用 JSM-6360 型扫描电镜观察粒子的形貌、粒度和分散性,并用扫描电镜自带的 smileview 图像处理测量粉体颗粒的粒径,求出粒子的数学平均粒径及标准方差并制出粒径分布图;用 X 射线衍射仪(Rigaku D/max 2550 型)进行物相分析($\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15406$ nm,管电压 40 kV,管电流 300 mA).

2 实验现象与结果

2.1 加料方式对分散性的影响

按不同加料方式制备的 Cu_2O 粉末的 SEM 图像如图 1 所示.

1)按加料方式 i 进行加料时, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 和 NaOH 溶液混合后的混合液为黄色,表明葡萄糖遇碱发生了缩醛反应;加入 CuSO_4 后,铜离子迅速被还原,反应体系迅速变红.从图 1(a)中可看出,反应后所得 Cu_2O 颗粒团聚严重,单体粒子为大小不一的球形.

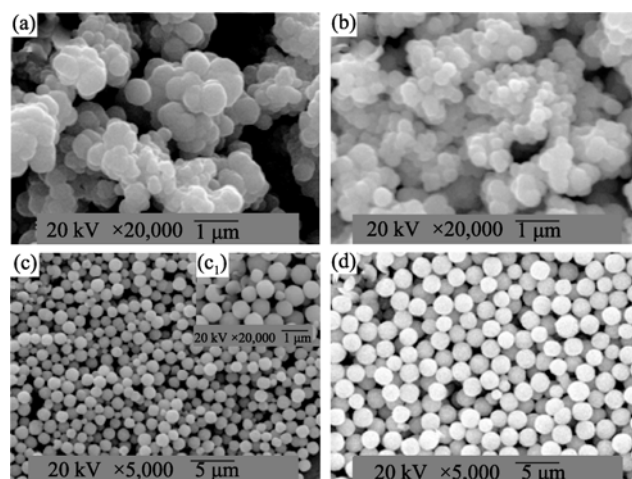


图 1 不同加料方式所得 Cu_2O 粒子的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of Cu_2O particles prepared by different reactant mixing modes

(a) Mode i; (b) Mode ii; (c) Mode iii; (d) Mode iv

2)按加料方式 ii 进行加料时, 所得 Cu_2O 粒子形貌与分散性与加料方式 i 所得产物类似, 如图 1(b) 所示.

3)按加料方式 iii 进行加料时, NaOH 溶液与 CuSO_4 溶液混合后生成深蓝色的胶体; 随着温度升高, 浆料颜色变为墨绿色, 表明有部分 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 脱水生成黑色 CuO . 从图 1(c)中可以看出, 还原后所得的 Cu_2O 粒子分散性良好, 呈球形, 但大颗粒间伴有一些类球形小颗粒(1(c₁)).

4)按加料方式 iv 进行加料时, 少量 NaOH 溶液与 CuSO_4 溶液混合后生成深蓝色的胶体, 搅拌后浆料颜色逐渐变浅, 表明胶体逐渐转变为颗粒状; 当 NaOH 溶液全部加入后, 浆料颜色变回深蓝色; 浆料颜色随温度升高变化不大, 表明 NaOH 分批加入得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 不易脱水, 性状稳定. 从图 1(d)中可以看出, 经葡萄糖还原所得 Cu_2O 粒子分散性良好, 呈球形, 粒径均匀.

2.2 加料方式对粉体粒度重现性的影响

为了考察制备工艺的重现性, 对粉体分散性好的两种加料方式进行了重复实验, 比较了其产物形貌与粒度的重现性. 需要说明的是: 以加料方式 iii 进行重复实验时, 葡萄糖还原反应温度仍然为 50°C ; 以加料方式 iv 进行了重复实验, 葡萄糖还原反应温度改为了 60°C . 所得 Cu_2O 颗粒的 SEM 及其对应的粒径分布图分别列于图 2 和图 3, 粒径统计结果分别列于表 1 和表 2.

从图 2 可以看出, 50°C 时以方式 iii 加料的重复实验均制备了分散性良好的球形 Cu_2O 颗粒. 但是由平均粒径统计结果(表 1)可知, 重复实验所得 Cu_2O 颗粒平均粒径差异较大(0.75 、 0.85 、 $1.35\ \mu\text{m}$); 由粒径分布图(图 2)可知, 所得颗粒粒径分布较宽,

表 1 加料方式 iii 的重复实验所得 Cu_2O 颗粒的粒径表

Table 1 Particle diameter of different Cu_2O particles prepared by reactant mixing mode iii

Cu_2O particles	Diameter / μm	Standard deviation
a	0.85	0.231
b	0.75	0.211
c	1.35	0.230

表 2 加料方式 iv 的重复实验所得 Cu_2O 颗粒的粒径表

Table 2 Particle diameter of different Cu_2O particles prepared by reactant mixing mode iv

Cu_2O particles	Diameter / μm	Standard deviation
a	1.25	0.093
b	1.29	0.094
c	1.32	0.061

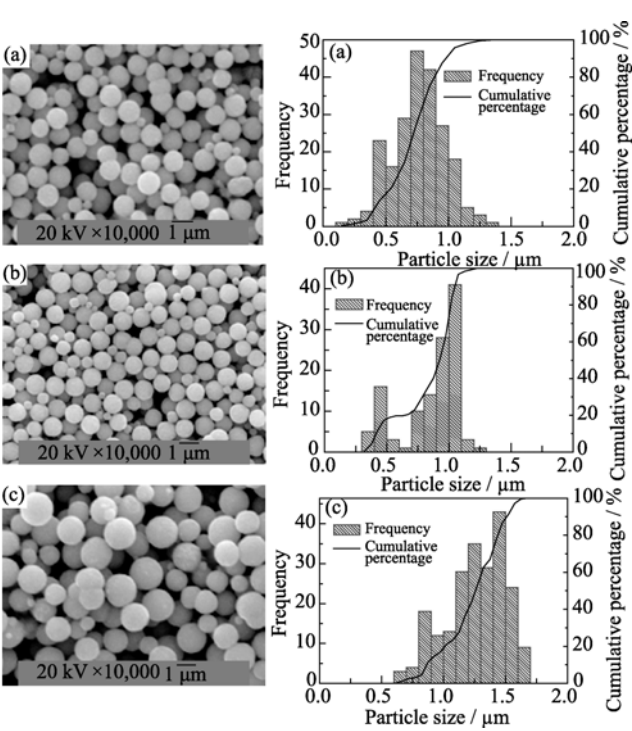


图 2 加料方式 iii 的重复实验所得 Cu_2O 颗粒的 SEM 照片以及粒径分布统计
Fig. 2 SEM images and particle size (a, b, c) for different tests distribution of Cu_2O powders prepared by reactant mixing mode iii

图中存在明显的双峰, 说明反应中存在明显的二次成核现象. 加料方式 iii 在制备 Cu_2O 颗粒时, 虽然在分散性与颗粒形貌上满足要求, 但粉体粒径特征的可重现性差, 粒径不可控.

从图 3 的 SEM 照片可以看出, 以加料方式 iv 进行的重复实验均制备了分散性良好的球形 Cu_2O 颗粒. 由平均粒径统计结果(表 2)和粒径分布图(图 3)可知, 各实验所得 Cu_2O 颗粒平均粒径变化不大, 在 $1.30\ \mu\text{m}$ 左右, 粒径分布较窄. 说明了加料方式 iv 在制备 Cu_2O 颗粒时, 产物不仅在分散性与颗粒形貌粒径上满足要求, 而且在更高温度下仍可实现产物上述特征的重现性控制.

2.3 XRD 分析

不同加料方式所制粉末的 XRD 分析结果显示, 虽然各粉末 XRD 图谱在特征峰强度与半峰宽方面存在差异, 但峰位相同, 为同一物质. 图 4 为本方法所制粉末的典型 XRD 图谱, 其特征峰与 Cu_2O 晶体的 XRD 图谱完全一致, 表明产物为 Cu_2O , 且纯度较高.

3 分析与讨论

根据 Lamer 模型^[21](图 5), 从液相中析出粒径均

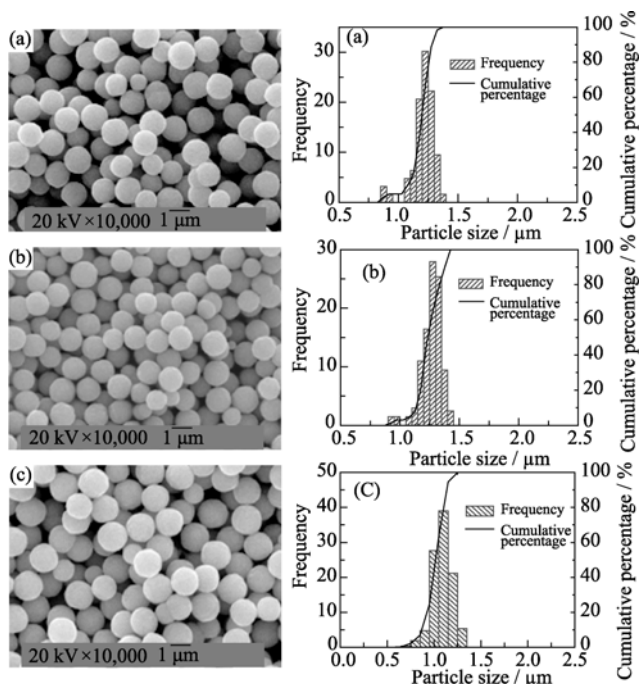


图 3 加料方式 iv 的重复实验所得 Cu_2O 颗粒的 SEM 照片以及粒径分布统计

Fig. 3 SEM images and particle size (a, b, c) for different tests distribution of different Cu_2O prepared by reactant mixing mode iv

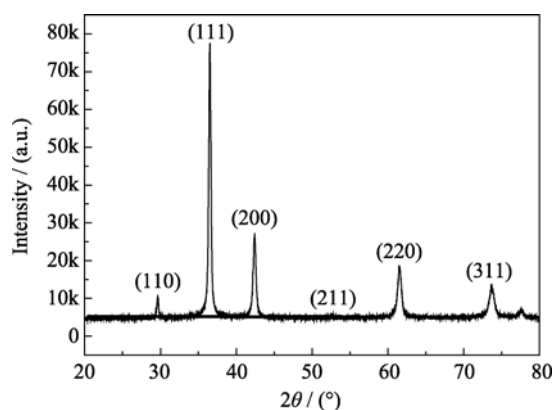


图 4 实验制备的 Cu_2O 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of Cu_2O powders prepared in the experiments

一的单分散固体颗粒, 必须控制溶质的过饱和度, 尽可能地阻止二次成核或者颗粒生长阶段中成核现象的出现, 使沉淀过程按“爆发成核, 缓慢生长”的模式进行, 体系中最终的颗粒数目与颗粒粒径决定于成核阶段. 图 5 中, 在阶段 I, 溶质的浓度 C 不断积累, 但无晶核形成; 当 C 达到成核所需的最低过饱和浓度 C_{\min} 时, 进入成核阶段 II; 之后由于成核的大量消耗而使 C 急剧降低, 当 C 降回到 C_{\min} 时, 成核阶段结束, 并进入生长阶段 III. 生长阶段一直延续到浓度 C 降到接近溶解度 C_s 为止.

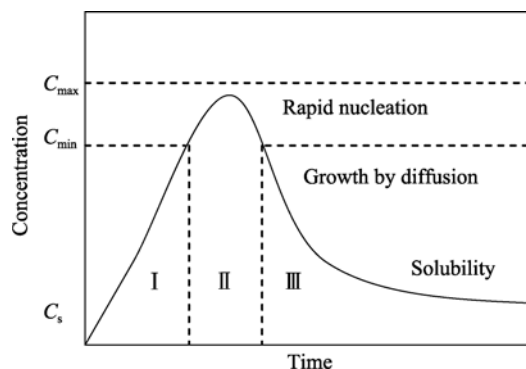


图 5 晶体成核生长与溶质浓度的 Lamer 模型示意图^[21]

Fig. 5 Lamer model of nucleation and growth dependences with concentration^[21]

(I—Prenucleation; II—Nucleation; III—Growth)

再根据 Tadao Sugimoto 得出的成核与生长速度的浓度关系曲线^[21](图 6), 当溶质浓度大于 C_{\min} 时, 成核速度随着溶质浓度增加急剧增大; 在有晶核存在时, 生长速度也是随着溶质浓度的增加逐渐增大的. 因此, 如果溶质的浓度长时间在 C_{\min} 与 C_{\max} 之间停留, 即 Lamer 模型中成核过程中阶段 II 延续时间过长, 必然会导致成核与生长过程的长时间共存, 这样可能得不到单分散体系.

3.1 团聚成因与分散性控制

粉末的团聚一般分为两种: 粉末的软团聚和硬团聚. 粉末的软团聚主要是由于颗粒间的范德华力和库仑力所致, 该团聚可以通过化学作用或施加机械能的方式来消除; 粉末的硬团聚之间除了存在范德华力和库仑力外, 还存在化学键作用. 结合实验过程与结果可知, 在以方式 i 和 ii 加料时, 所得 Cu_2O 颗粒明显发生了硬团聚; 而以方式 iii 和 iv 加料时, 成功制得了单分散的 Cu_2O 颗粒.

以方式 i 和 ii 加料时, 各反应物(Cu^{2+} , 葡萄糖, OH^-)混合时均以较高浓度存在于溶液中, 反应持续快速进行, 反应生成的 Cu^+ 的浓度长时间在 C_{\min} 与

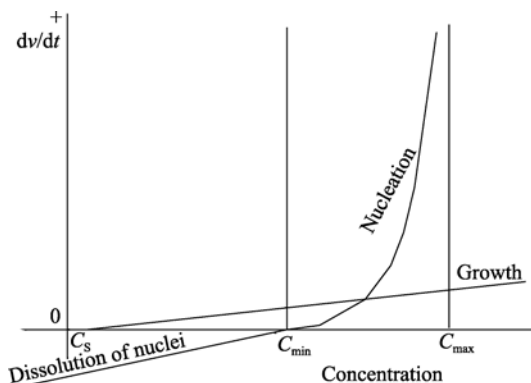


图 6 成核与生长速度的浓度关系曲线^[21]

Fig. 6 Concentration dependences of nucleation and growth rates^[21], where V is the total volume of the precipitate^[21]

C_{\max} 之间停留.就有如下团聚情况出现:1)早期产生的晶核由于范德华力作用相互吸引发生了软团聚;2)在搅拌作用未及时消除初始软团聚时,快速的生长使团聚体以化学键模式进一步桥接,导致团聚模式转变为硬团聚;3)后续产生的晶核以同样模式形成新的团聚体或团聚于早期团聚体表面,使团聚现象进一步恶化.

以方式 iii 和 iv 加料时,NaOH 溶液与 CuSO_4 溶液混合后,二价铜源主要以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 形式储存,并存在有少量 Cu^{2+} 、 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 等离子.葡萄糖加入后,初始游离的 Cu^{2+} 迅速反应使 Cu^+ 的浓度跃过 C_{\min} ,发生成核;而后续反应所需 Cu^{2+} 出自于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的缓慢释放,所以反应速率很快降低,使得体系中 Cu^+ 的浓度迅速下降至 Lamer 模型中的 III 区——从而停止成核,缓慢生长,有效地实现了 Cu_2O 颗粒成核生长过程的分离.上述过程中,一方面由于固相 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的位阻作用避免了晶核大量团聚,另一方面由于搅拌作用能及时消除晶核的初始软团聚,从而在缓慢生长后得到了单分散的 Cu_2O 颗粒.

3.2 粉体粒度稳定性控制

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 稳定性差,升高温度会加速 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的脱水分解,上世纪四十年代 Weiser 等就报道了稍微过量的碱加入铜盐溶液中制得的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 凝胶即使在室温下也容易脱水分解.由此, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的稳定性控制成为本研究制备 Cu_2O 颗粒过程稳定性控制的关键.

以方式 iii 加料混合反应物时,所得 Cu_2O 颗粒粒径分布较宽且实验的重现性很差(图 2,表 1).这是由于一方面 NaOH 溶液与 CuSO_4 溶液混合过程短暂,前驱体中二价铜源各存在形态(Cu^{2+} 、 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 CuO)尤其是游离的 Cu^{2+} 在各批次实验的初始状态中所占比重不稳定;另一方面, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 凝胶极易脱水分解为 CuO ,加重了组分比重的不稳定性.结果,初始状态二价铜源各组分所占比重的差异使得不同批次反应的初始成核数量不同,导致了 Cu_2O 颗粒粒径难以重复;各铜源组分释放 Cu^{2+} 速率不同使得成核过程与生长过程难以分离,易发生二次成核使粒径分布变宽;另外,前驱体 CuO 所占比重的提高降低了 Cu_2O 颗粒尤其是后期粒子的球形度^[15-16].

以方式 iv 加料混合反应物时,由于 NaOH 溶液加入速度缓慢, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 凝胶可逐渐转变为较稳定的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 颗粒,抑制了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的大量脱水分解现象.因此,二价铜源各存在形式在不同批次实验

中相对稳定,铜源组分趋于单一,避免了二次成核.最终,产物形貌粒径特征重现性好,所得 Cu_2O 颗粒粒径分布较窄.

4 结论

在不加任何添加剂和高反应物浓度的条件下,实验在碱性体系中葡萄糖还原 $\text{Cu}(\text{II})$ 制备了超细 Cu_2O 颗粒.主要考察了加料方式对 Cu_2O 颗粒的分散性与粒度稳定性的影响,并根据 Lamer 模型初步探讨了其影响机理.所得结论如下:

1) 将 NaOH 溶液与 CuSO_4 溶液混合后,二价铜源主要以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 形式储存.由于 Cu^{2+} 出自 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的缓慢释放,使得 Cu_2O 颗粒按“爆发成核,缓慢生长”的模式形成.

2) Cu_2O 晶核的缓慢生长使搅拌作用能及时消除初始晶核的软团聚,避免了晶核之间由于快速生长形成而化学键并发生硬团聚,从而得到了单分散的 Cu_2O 粒子.

3) 将 NaOH 溶液与 CuSO_4 溶液分步缓慢混合后,二价铜源各存储形态所占比重在不同批次实验中相对稳定;并且铜源组分趋于单一,避免了二次成核的出现.所以产物形貌粒径特征重现性好, Cu_2O 颗粒粒度均匀,制备工艺稳定.

4) 初步探讨了葡萄糖还原 $\text{Cu}(\text{II})$ 制备 Cu_2O 颗粒的加料方式对颗粒分散性与粒度稳定性的影响.在后续研究中,可在该稳定体系的基础上进一步探讨温度、浓度、pH 值等因素对 Cu_2O 颗粒形貌粒径的影响,从而实现 Cu_2O 颗粒制备工艺的形貌粒径可控化.

参考文献:

- [1] Akimoto K, Ishizuka S, Yanagita M, *et al.* Thin film deposition of Cu_2O and application for solar cells. *Solar Energy*, 2006, **80**(6): 715-722.
- [2] Nian Jun-Nan, Hu Che-Chia, Teng His-Sheng. Electrodeposited p-type Cu_2O for H_2 evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(12): 2897-2903.
- [3] Tang Aidong, Xiao Yu, Ouyang Jing, *et al.* Preparation, photo-catalytic activity of cuprous oxide nano-crystallites with different sizes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **457**(1/2): 447-451.
- [4] Seiji Kakuta, Toshiyuki Abe. Photocatalytic activity of Cu_2O nanoparticles prepared through novel synthesis method of precur-

- sor reduction in the presence of thiosulfate. *Solid State Sciences*, 2009, **11**(8): 1465–1469.
- [5] 胡敏艺, 王崇国, 周康根, 等. 球形超细铜粉的制备. 功能材料, 2007, **38**(10): 1577–1579.
- [6] 张 炜, 许小青, 郭承育, 等. 低温固相法制备 Cu_2O 纳米晶. 青海师范大学学报, 2004(3): 53–56.
- [7] 李晓勤, 方 涛, 罗永松, 等. 电解法制备纳米 Cu_2O 及其光催化性能的研究. 化学通报, 2006, **69**(4): 290–293.
- [8] Yang Huaming, Ouyang Jing, Tang Aidong, *et al.* Electrochemical synthesis and photo-catalytic property of cuprous oxide nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 2006, **41**(7): 1310–1318.
- [9] Ram S, Mitra C. Formation of stable Cu_2O nanocrystals in a new orthorhombic crystal structure. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, **304-306**: 805–809.
- [10] Gou Linfeng, Muprhy J Catherine. Solution-phase synthesis of Cu_2O nanocubes. *Nano Lett.*, 2003, **3**(2): 231–234.
- [11] Fanglin Du, Jungang Liu, Zhiyan Guo. Shape controlled synthesis of Cu_2O and its catalytic application to synthesize amorphous carbon nanofibers. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**(1): 25–29.
- [12] Zhang Xu, Xie Yi, Xun Fen, *et al.* Shape-controlled synthesis of submicro-sized cuprous oxide octahedral. *Inorganic Chemistry Communications*, 2003, **6**(11): 1390–1392.
- [13] Liang ZhenHua, Zhu YingJie. Synthesis of uniformly sized Cu_2O crystals with star-like and flower-like morphologies. *Materials Letters*, 2005, **59**(19/20): 2423–2425.
- [14] 赵华涛, 王 栋, 张兰月, 等 (ZHAO Hua-Tao, *et al.*). 高反应浓度下制备不同形貌氧化亚铜的简易方法. 无机化学学报 (Chinese J. Inorg. Chem.), 2009, **25**(1): 142–146.
- [15] CAO Yan, WANG Yue-jun, ZHOU Kang-gen, *et al.* Morphology control of ultrafine cuprous oxide powder and its growth mechanism. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, **20**(1): 216–221.
- [16] 蒋志刚, 王岳俊, 周康根. 以氢氧化铜为前驱体制备单分散球形氧化亚铜粉末. 材料开发与应用, 2010(3): 17–21.
- [17] WU Zhengcui, SHAO Mingwang, ZHANG Wu, *et al.* Large-scale synthesis of uniform Cu_2O stellar crystals via microwave-assisted route. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **260**(3/4): 490–493.
- [18] Miao Weifeng, Liu Huarong, Zhang Zengming, *et al.* Large-scale growth and shape evolution of micrometer-sized Cu_2O cubes with concave planes via γ -irradiation. *Solid State Sciences*, 2008, **10**(10): 1322–1326.
- [19] 霍建振. 氧化亚铜微米晶的水热合成与生长机理. 无机盐工业, 2007, **39**(7): 30–35.
- [20] Ma Dong, Liu Haibo, Yang Haibin, *et al.* High pressure hydrothermal synthesis of cuprous oxide microstructures of novel morphologies. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **116**(2/3): 458–463.
- [21] Sugimoto T. Monodispersed Particles. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001.