

葡萄糖还原氢氧化铜制备球形氧化亚铜及其粒度控制研究

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: 以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为前驱体, 用葡萄糖还原制备了不同粒径的单分散球形氧化亚铜粉末。利用扫描电镜和 smileview 软件对 Cu_2O 粉末进行了表征分析, 并通过上述分析考察了反应温度和反应物浓度等因素对 Cu_2O 粉末粒径的影响。结果表明, 随着反应温度与葡萄糖投加浓度的提高, 颗粒粒径减小; 而随着氢氧化钠投加浓度的提高, 颗粒粒径增大; 体系内最终颗粒密度 n_+^∞ 或颗粒个数 n 与各影响因素的变化呈直线关系。最后根据晶体成核生长模型初步分析了反应条件对 Cu_2O 颗粒粒径的影响机理。

关键词: 氧化亚铜; 葡萄糖还原; 粒度控制; 机理分析

中图分类号: TQ131.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2405-08

Preparation and Size Control of Spherical Cuprous Oxide Particles by Reducing Cupric Dioxide with Glucose

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

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

Abstract: Monodispersed spherical Cu_2O particles were prepared by reducing $\text{Cu}(\text{OH})_2$ with glucose. The products were characterized by XRD, SEM and Smileview software. It has been found when the reaction temperature and glucose concentration rose, the mean grain diameter of Cu_2O was enlarged, and when NaOH concentration decreased, the mean grain diameter of Cu_2O was reduced. The final particle density n_+^∞ was in liner relationship with the initial reaction rate controlling factors. The effects of reaction temperature and reactant concentrations on particle diameter of Cu_2O powder were investigated and the mechanism of size control is discussed on basic theory of crystal nucleation and growth.

Key words: cuprous oxide; glucose reduction; size control; mechanism analysis

0 引 言

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^[1-5]。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^[6]。由于铜粉的形貌与粒径继承了前驱体 Cu_2O 的形貌粒径特征, 而导电浆料对铜粉的形貌、粒径等性状指标要求很高, 因此需对 Cu_2O 粒子的形貌与粒度控制进行深入研究。

目前, 制备 Cu_2O 的方法主要有固相法^[7-8]、电解法^[9-10]、化学还原法^[11-15]、高能射线辐照法^[16-17]、水热法^[18-19]。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条件上存在某些缺陷。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^[11]在碱性条件下用葡萄糖还原 Cu^{2+} 制备得到了凹八面体的 Cu_2O 粉末; Liang 等^[12]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 颗粒; ZHAO 等^[13]将

收稿日期: 2011-05-17。收修改稿日期: 2011-06-21。

国家自然科学基金资助项目(No.50674100)。

*通讯联系人。E-mail: zhoukg63@yahoo.com.cn, Tel: 0731-88836442

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。上述研究对 Cu_2O 颗粒的形貌控制做了充分分析, 但是对粒径控制鲜有阐述。作者在近年对葡萄糖还原 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控制机理^[14-15]。本文在前期研究的基础上, 用葡萄糖还原 Cu(OH)_2 制得了分散性好、粒径可控、适用于制备电子浆料用铜粉的球形 Cu_2O 粉末, 并探讨了影响 Cu_2O 粒径的主要因素及其控制机理。

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

分别配制一定浓度的 CuSO_4 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 以及 NaOH 溶液各 200 mL。将 CuSO_4 溶液加入反应器, 在室温下每隔 10 min 加入 20 mL 的 NaOH 溶液, 待 NaOH 溶液加完后, 继续搅拌 15 min, 制得 Cu(OH)_2 浆料; 将浆料升温至实验设定的温度, 然后将加热至相同温度的葡萄糖溶液加入反应器, 恒温反应 60 min, 制得 Cu_2O 浆料; 所得 Cu_2O 浆料经离心分离($3\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)后, 用纯水洗涤 5 次, 无水乙醇洗涤 2 次, 最后 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下鼓风干燥 24 h 得到产品。 Cu(OH)_2 浆料和 Cu_2O 浆料制备过程均在搅拌条件下进行, 搅拌速率均为 $500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。各实验中溶液的浓度与反应温度将在实验结果中列出。

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, 并用扫描电镜照片处理软件 smileview 测量粉体颗粒的粒径, 求出粒子的算术平均粒径并绘制出粒径分布图; 用 X 射线衍射仪(Rigaku D/max 2550 型) 进行物相分析 (Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$, 管电压 40 kV , 管电流 300 mA)。

通过数学推理运算, 反应体系内最终颗粒总个数 n 以及颗粒密度 n_+^∞ 可由下列两式进行计算:

$$n = \frac{6m}{\rho\pi d^3} \quad (1-1)$$

$$n_+^\infty = \frac{n}{V} = \frac{6m}{V\rho\pi d^3} \quad (1-2)$$

式(1-1)与式(1-2)中, n 为 Cu_2O 最终颗粒总数; n_+^∞ 为 Cu_2O 最终颗粒密度(m^{-3}); m 为 Cu_2O 颗粒的总质量(g), 可通过 CuSO_4 投加总量进行估算(按照反应产率为 100%); ρ 为 Cu_2O 颗粒的密度($6\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$); d 为产物的平均粒径(μm); V 是反应体系总体积, 分析过程忽略由于沉淀造成的体积膨胀, V 为 600 mL。

2 实验结果

本文主要分析了反应温度与反应物 (NaOH 、葡萄糖) 浓度等因素对 Cu_2O 粉末形貌和粒径的影响。通过 XRD 分析结果可知, 不同粒径球形 Cu_2O 粉末的 XRD 衍射峰位相同, 只是衍射强度与半峰宽存在差异。图 1 为本方法制备的粉末的典型 X 射线衍射图, 其特征峰与 Cu_2O 晶体的 X 射线衍射图完全一致, 表明产物 Cu_2O 纯度较高。

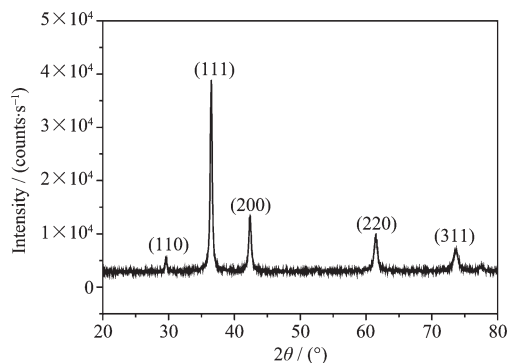


图 1 实验制备的 Cu_2O 的典型 XRD 图

Fig.1 Typical XRD pattern of Cu_2O powder prepared in the experiments

2.1 反应温度的影响

在葡萄糖与 CuSO_4 溶液投加浓度均为 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NaOH 投加浓度为 $3.125\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 考察了反应温度对球形 Cu_2O 粒径的影响。不同反应温度下制备的 Cu_2O 粉末的 SEM 与粒径分布见图 2, 平均粒径统计结果与体系最终颗粒密度计算结果见表 1。

从图 2 可看出, 在不同温度下制备得到的 Cu_2O 形貌均为球形, 且分散性良好; 由粒径分布图可以看出, 制得的 Cu_2O 粒径分布都比较窄, 粒径均匀。由平均粒径统计结果(表 1)可以看出, 随着反应温度的升高, 体系最终颗粒密度 n_+^∞ 与颗粒数目 n 明显增大, Cu_2O 颗粒的平均粒径急剧减小; 反应温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产物 Cu_2O 粉末的平均粒径为 $3.11\text{ }\mu\text{m}$, 在反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时下降至 $1.61\text{ }\mu\text{m}$ 。

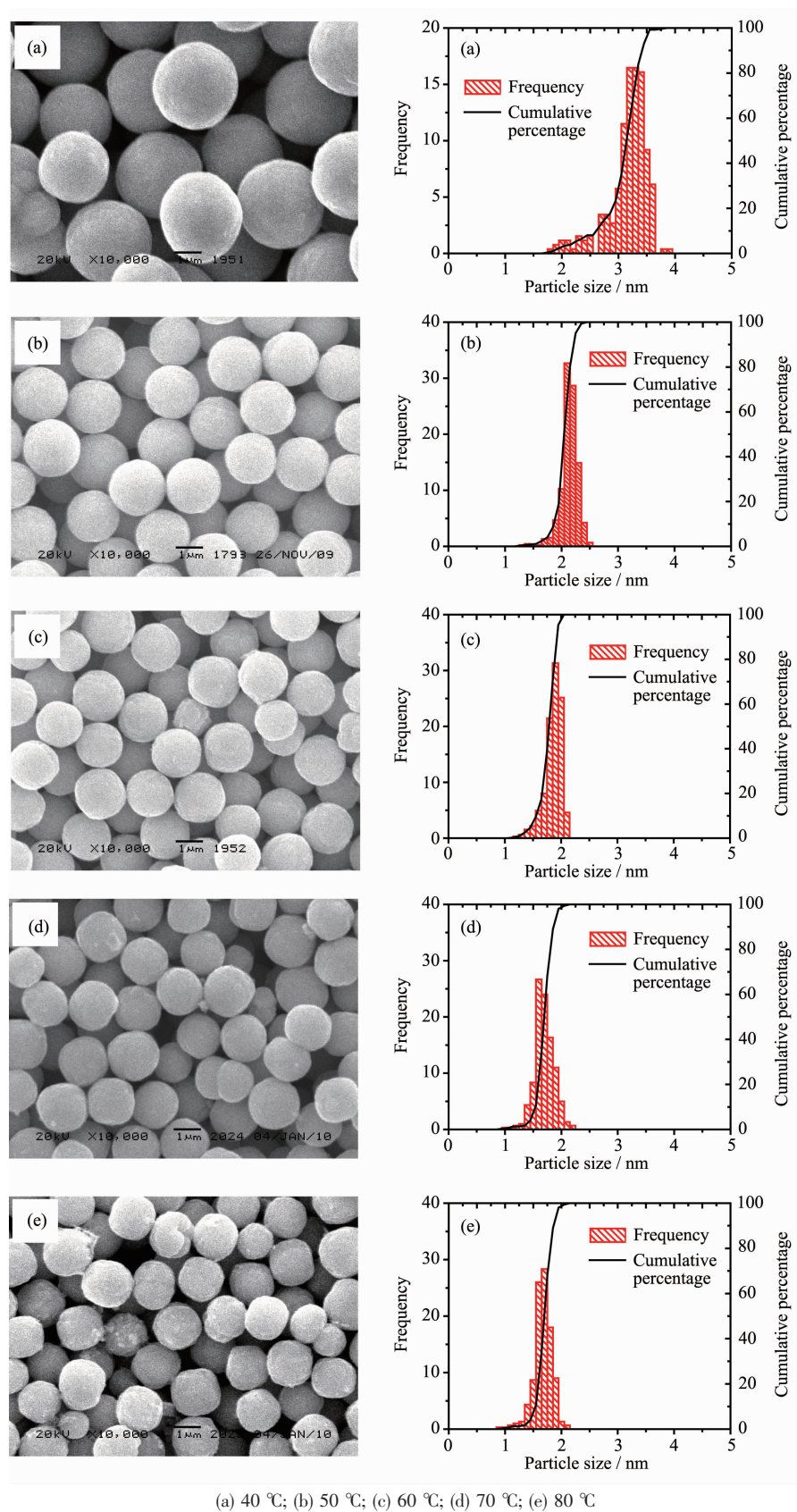


图 2 不同反应温度时制备的 Cu_2O 颗粒的 SEM 及粒径分布

Fig.2 SEM and particle size distribution images of Cu_2O particles prepared at different reaction temperature

表 1 不同反应温度时制备的 Cu_2O 颗粒的粒径表Table 1 Diameters of Cu_2O particles prepared at different reaction temperature

Cu_2O particles	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Mean Diameter / μm	Number of particles	Final particle density / m^{-3}
a	40	3.11	1.51×10^{11}	2.52×10^{14}
b	50	2.08	5.06×10^{11}	8.43×10^{14}
c	60	1.83	7.43×10^{11}	1.23×10^{15}
d	70	1.74	8.64×10^{11}	1.44×10^{15}
e	80	1.60	1.11×10^{12}	1.85×10^{15}

2.2 葡萄糖浓度的影响

在反应温度为 50°C , NaOH 溶液投加浓度为 $2.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CuSO_4 溶液投加浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 考察了葡萄糖浓度对球形 Cu_2O 颗粒粒径的影响。

葡萄糖浓度分别为 1.00 、 1.25 、 1.50 、 $2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时制备的 Cu_2O 粉末的 SEM 与粒径分布见图 3, 平均粒径统计结果与最终颗粒密度计算结果见表 2。

由图 3 可以看出, 在不同葡萄糖浓度下, 实验

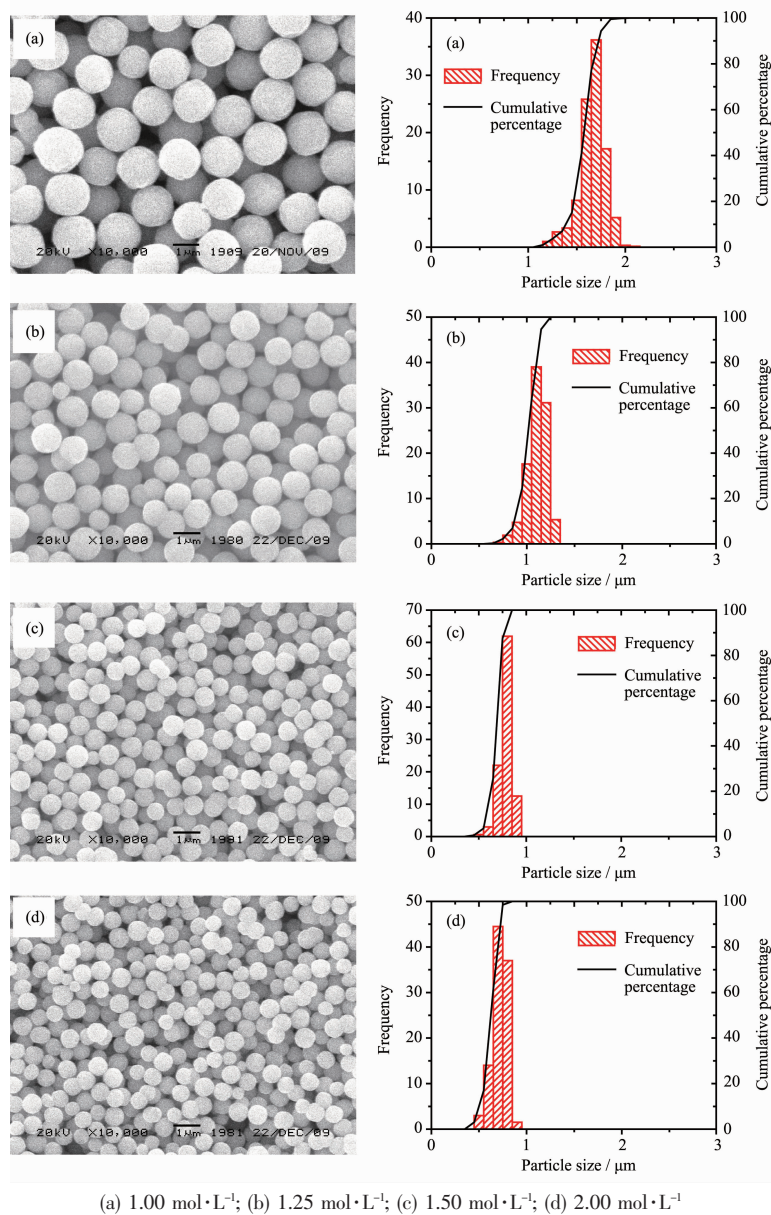
图 3 不同葡萄糖浓度时制备的 Cu_2O 颗粒的 SEM 及粒径分布图Fig.3 SEM and particle size distribution images of Cu_2O particles prepared at different glucose concentration

表 2 不同葡萄糖浓度时制备的 Cu_2O 颗粒的粒径表Table 2 Diameters of Cu_2O particles prepared at different glucose concentration

Cu_2O particles	Concentration of glucose / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mean diameter / μm	Number of particles	Final particle density / ($1\cdot\text{m}^{-3}$)
a	1.00	1.61	1.09×10^{12}	1.82×10^{15}
b	1.25	1.06	3.82×10^{12}	6.37×10^{15}
c	1.50	0.79	9.24×10^{12}	1.54×10^{16}
d	2.00	0.67	1.51×10^{13}	2.52×10^{16}

得到的 Cu_2O 均为球形,且分散性良好;由粒径分布图可以看出,制备得到的 Cu_2O 粒径分布都比较窄,粒径均匀。由平均粒径统计结果(表 2)可以看出,随着葡萄糖浓度增加,体系最终颗粒密度 n_+ 明显增加,得到的 Cu_2O 粒径变小;葡萄糖浓度为 $1.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,产物 Cu_2O 粉末的平均粒径为 $1.61\text{ }\mu\text{m}$;葡萄糖浓度为 $2.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,平均粒径下降为 $0.67\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.3 氢氧化钠浓度的影响

在葡萄糖溶液浓度与 CuSO_4 溶液浓度都为 1.0

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时,考察了 NaOH 浓度对球形 Cu_2O 粉末的粒径的影响。不同 NaOH 浓度时所制备 Cu_2O 粉末的 SEM 与粒径分布见图 4,平均粒径统计结果与最终颗粒密度计算结果列于表 3。

从图 4 可以看出,当氢氧化钠浓度分别为 $2.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,都制备得到了粒径均匀、分散性良好的球形的 Cu_2O 粉末。从表 3 可以看出,随着氢氧化钠浓度的增加,体系颗粒密度 n_+ 减小,产物 Cu_2O 粉末的平均粒径由 $1.61\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.08\text{ }\mu\text{m}$ 增加至 $3.27\text{ }\mu\text{m}$ 。

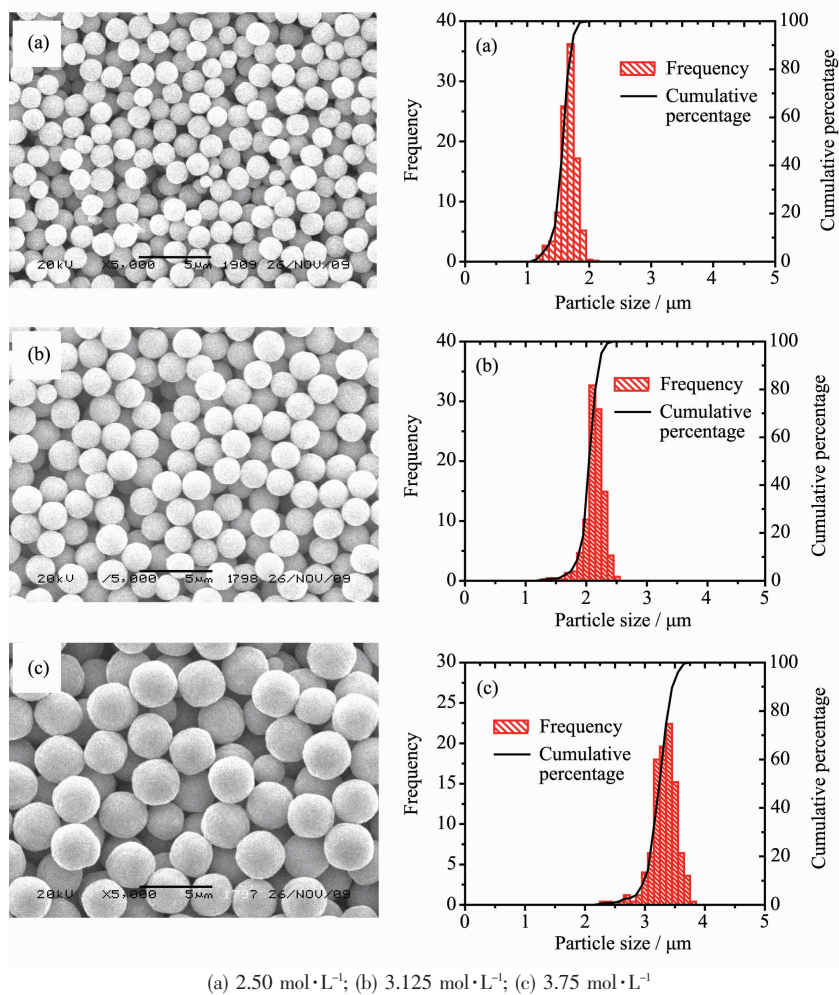
图 4 不同氢氧化钠浓度时制备的 Cu_2O 颗粒的 SEM 及粒径分布图Fig.4 SEM and particle size distribution images of Cu_2O particles prepared at different NaOH concentration

表 3 不同氢氧化钠浓度时制备的 Cu_2O 颗粒的粒径表Table 3 Diameters of Cu_2O particles prepared at different NaOH concentration

Cu_2O particles	Concentration of NaOH / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mean Diameter / μm	Number of particles	Final particle density / m^{-3}
a	2.50	1.61	1.09×10^{12}	1.82×10^{15}
b	3.13	2.08	5.06×10^{11}	8.43×10^{14}
c	3.75	3.27	1.30×10^{11}	2.17×10^{14}

3 分析与讨论

3.1 机理分析

在固体颗粒的总体积一定的情况下,颗粒的粒径与固体颗粒数目成反比;在液相化学还原制备 Cu_2O 时,初始成核数目决定了最终颗粒数目。传统晶体生长理论如 Weimarn 法则^[20]认为成核阶段的成核速率与晶核生长速率的大小决定了体系中最终的颗粒数目与所得颗粒粒径,但是没有给出成核阶段成核速率与晶核生长速率对颗粒粒径大小影响的定量关系。Sugimoto^[21]在传统晶体生长理论的基础上,推导出了定量的颗粒粒度控制关系式。

根据 Sugimoto 的推导,成核速率 J 与溶质的供给速率 Q_0 存在如下关系:

$$J = Q_0 V_m / v_{\max} \quad (3-1)$$

成核期结束时的最终晶体颗粒密度由下式表示:

$$n_+^\infty = Q_0 V_m / \bar{v}_+ \quad (3-2)$$

式(3-1)与(3-2)中, J 为晶核数量的增长速率,即成核速率 ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$); Q_0 为成核期产物溶质的供给速率 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$),在同一体系的短暂的成核期, Q_0 可被认为是恒定的; V_m 为晶体的摩尔体积 ($\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$); $v_{\max}$ 为成核期的最大晶核体积(m^3); n_+^∞ 为最终晶体颗粒密度 (m^{-3}), $\bar{v}_+$ 为成核期晶核的体积平均生长速率($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)。由式(3-1)与式(3-2)可知,成核速率 J 与 Q_0 成正比;最终颗粒密度 n_+^∞ 也与 Q_0 成正比,但与 $\bar{v}_+$ 成反比。

而根据 Weimarn 法则,晶核的体积生长速率可由下式表示:

$$v_+ = \frac{DA(c - c_s)}{V_m \delta} \quad (3-3)$$

式(3-3)中, v_+ 是晶核的体积生长速率($\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$); D 是扩散系数; A 是晶核的表面积 (m^2); δ 是固液界面扩散层的厚度(m); c 和 c_s 分别为溶质的实际浓度和溶解度($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)。根据式(3-3)可知,晶核的体积生长是以过饱和浓度($c - c_s$)为驱动因素的,同时与溶质在体系中的扩散性能有很大关系。

通过进一步理论假设、数学推导与均相体系中制备卤化银的实验验证^[22-23],Sugimoto 得出:溶质的供给速率 Q_0 发生变化时,成核速率 J 会相应发生变化,而式(3-3)中晶核的体积生长驱动因素($c - c_s$)的平均变化量是恒定的,所以晶核的体积平均生长速率 $\bar{v}_+$ 不会随着 Q_0 的改变而发生变化, Q_0 与 $\bar{v}_+$ 的变化相互独立。在实验中, Q_0 可通过调节产物溶质的进料速率或生成速率进行控制;而 $\bar{v}_+$ 主要受到体系中溶质的扩散性能影响。由此可得,在溶质扩散性能相近的体系中, $\bar{v}_+$ 基本保持不变,由式 3-2 可知,此时 n_+^∞ 与 Q_0 呈线性关系。

3.2 本实验影响因素分析

本研究中,葡萄糖还原 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 生成 Cu_2O 的途径可分解为 3 个化学反应过程:(1) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解成 Cu^{2+} ;(2) Cu^{2+} 被葡萄糖还原成 Cu^+ ;(3) Cu^+ 与 OH^- 反应生成最终产物 Cu_2O 。由于本体系的初始碱度高,因此可用 Cu^+ 的供给速率代表 Cu_2O 结晶过程的溶质的供给速率 Q_0 。本实验所考察的因素对反应速率和溶质扩散性能的影响将分别改变成核期 Cu^+ 的供给速率 Q_0 和 Cu_2O 的体积平均生长速率 $\bar{v}_+$,从而影响最终颗粒密度 n_+^∞ 、颗粒个数 n 以及 Cu_2O 颗粒的粒度。

(1) 反应温度越高, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶解速率、 Cu^{2+} 的还原速率以及 Cu^+ 在体系中的扩散速率越快, Q_0 与 $\bar{v}_+$ 随温度的升高同时增大。但温度对 Cu^+ 的扩散速率的影响通常比对反应速率的影响小, Q_0 的增量远大于 $\bar{v}_+$ 。所以,随着反应温度的提高,体系中颗粒密度 n_+^∞ 增大,颗粒数量 n 增加,所得产物 Cu_2O 的粒径减小。

(2) 随着葡萄糖浓度的增大, Cu^{2+} 的还原速率加快, Cu^+ 的供给速率 Q_0 增大;此时体系的粘度同时增大,从而减弱了 Cu^+ 在体系中的扩散速率, $\bar{v}_+$ 减小。结果,体系中最终颗粒密度 n_+^∞ 增大,产物 Cu_2O 的粒径减小。

(3) 随着氢氧化钠浓度增大,体系 pH 值增大;由于在一定温度下 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶度积为常数,pH 值的升高降低了游离 Cu^{2+} 的浓度,从而使 Cu^{2+} 被葡萄

糖还原生成 Cu^+ 的供给速率 Q_0 降低。与此同时, pH 值升高增强了 Cu_2O 晶核表面羟基化, 从而加快了 Cu^+ 向晶核表面的扩散沉淀, $\bar{v}_+$ 增大。这样, 随着氢氧化钠浓度的升高, 体系中最终颗粒密度 n_+^∞ 减小, 产

物 Cu_2O 颗粒的粒径增大。

将本实验各影响因素变化与对应的最终颗粒密度 n_+^∞ 进行线性拟合, 结果如图 5 所示, 拟合方程式如表 4 所示。

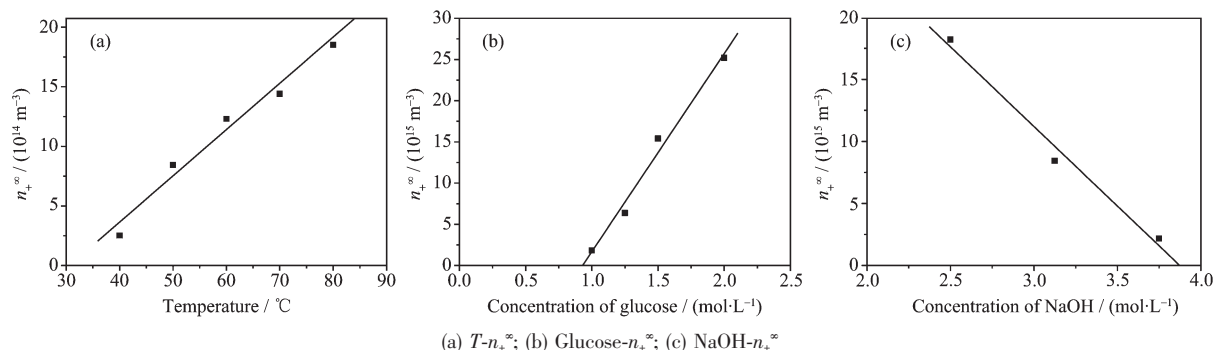


图 5 各影响因素与最终颗粒密度 n_+^∞ 的线性拟合

Fig.5 Linear relationship between influence factors and n_+^∞

表 4 各影响因素与最终颗粒密度 n_+^∞ 的线性关系拟合

Table 4 Fitting of linear relationship between influence factors and n_+^∞

Influence Factors	Fitting Equations	k	R^2
Temperature	$y=3.79 \times 10^{14}x-1.15 \times 10^{16}$	4×10^{14}	0.972 8
Glucose Concentration	$y=2.4 \times 10^{16}x-2.24 \times 10^{16}$	2×10^{16}	0.984 9
NaOH Concentration	$y=-1.28 \times 10^{15}x+4.97 \times 10^{15}$	-10^{15}	0.984 4

由实验各影响因素变化与对应的最终颗粒密度 n_+^∞ 的线性拟合结果可以看出, 本实验中 n_+^∞ 与温度、反应物投加浓度等初始反应速率控制因素呈直线关系。该结果进一步说明了本实验中温度与反应物投加浓度的变化对反应速率的影响远大于对溶质扩散性能的影响; 不同体系中, 溶质扩散性能相近。因此, 本实验成核期 Cu^+ 供给速率 Q_0 对反应条件的变化较为敏感, 而 Cu_2O 晶核的平均体积生长速率 $\bar{v}_+$ 的变化远小于 Q_0 , 最终 n_+^∞ 与影响因素的变化呈线性关系。

4 结 论

用葡萄糖还原 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 制备得到了粒径可控、分散性良好的球形 Cu_2O 粉末。主要考察了反应温度、葡萄糖与 NaOH 的投加浓度对 Cu_2O 颗粒粒径的影响, 并初步探讨了影响因素与产物粒径的关系, 结论如下:

(1) 随着反应温度或葡萄糖浓度的升高, 体系最终颗粒密度 n_+^∞ 与颗粒数目 n 增加, 产物粒径降低; 随着 NaOH 的投加浓度的增大, 最终颗粒密度 n_+^∞ 与颗粒数目 n 减少, 产物粒径增大。

(2) 在本研究中, 本实验中温度与反应物投加

浓度的变化对反应速率的影响远大于对溶质扩散性能的影响, 使得 $\bar{v}_+$ 的变化远小于 Q_0 , 最终颗粒密度 n_+^∞ 与各影响因素的变化呈直线关系。

(3) 通过对影响因素与最终颗粒密度 n_+^∞ 的数学关系进行分析, 可在实际生产过程中采用已拟合的线性关系对 Cu_2O 颗粒粒径进行预测, 有助于 Cu_2O 颗粒制备过程的粒径控制。

参考文献:

- [1] Akimoto K, Ishizuka S, Yanagita M, et al. *Solar Energy*, **2006**, **80**(6):715-722
- [2] Nian J N, Hu C C, Teng H S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, **33**(12):2897-2903
- [3] Kakuta S, Abe T K. *Solid State Sci.*, **2009**, **11**(8):1465-1469
- [4] YAN Li-Li(闫丽丽), WANG Yan(王艳), XIONG Liang-Bin(熊良斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(11):1960-1964
- [5] SHANG Tong-Ming(尚通明), GUAN Ming-Yun(关明云), SUN Jian-Hua(孙建华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(7):1294-1298
- [6] HU Min-Yi(胡敏艺), XU Rui(徐锐), WANG Chong-Guo(王崇国), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2007**, **38**

- (10):1577-1579
- [7] ZHANG Wei(张伟), XU Xiao-Qing(许小青), GUO Cheng-Yu(郭承育), et al. *J. Qinghai Normal Univ. (Qinghai Shifan Daxue Xuebao)*, **2004**,**3**(3):53-56
- [8] BAI Zhen-Hai(柏振海), LUO Bin-Hui(罗兵辉), JIN Xiao-Hong(金晓鸿). *Powder Metall. Mater. Sci. Eng. (Fenmo Yejin Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2001**,**6**(4):28-29
- [9] LI Xiao-Qin(李晓勤), FANG Tao(方涛), LUO Yong-Song(罗永松), et al. *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **2006**,**69**(4):290-293
- [10] Yang H M, Ouyang J, Tang A D, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2006**,**41**(7):1310-1318
- [11] Zhang X J, Cui Z L. *Mater. Sci. Eng. B*, **2009**,**162**(2):82-86
- [12] Liang Z H, Zhu Y J. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**(19/20):2423-2425
- [13] ZHAO Hua-Tao(赵华涛), WANG Dong(王栋), ZHANG Lan-Yue(张月兰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(1):142-146
- [14] Cao Y, Wang Y J, Zhou K G, et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2009**,**20**(1):216-221
- [15] JIANG Zhi-Gang(蒋志刚), WANG Yue-Jun(王岳俊), ZHOU Kang-Gen(周康根). *Develop. Appl. Mater. (Cailiao Kaifa Yu Yingyong)*, **2010**(6):17-
- [16] Wu Z C, Shao M W, Zhang W, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**,**260**(3/4):490-493
- [17] ZHAI Mu-Heng(翟慕衡), ZHANG Wen-Min(张文敏), ZHEN Wei-Wei(郑伟威), et al. *Chem. World (Huaxue Shijie)*, **2000**(12):632-634
- [18] ZHANG Wei(张伟), GUO You-Jing(郭幼敬), FAN Yan-Qing(范燕青), et al. *J. Yunnan Univ. (Yunnan Daxue Xuebao)*, **2005**,**27**(3):136-139
- [19] HUO Jian-Zhen(霍建振), WEI Ming-Zhen(魏明真), WEN Shu-Lin(温树林). *Inorg. Chem. Ind. (Wujiyan Gongye)*, **2007**,**39**(7):30-35
- [20] ZHOU Zu-Kang(周祖康), GU Ti-Ren(顾惕人), MA Ji-Ming(马季铭). *Fundamentals of Colloidal Chemistry*(胶体化学基础). Beijing: Peking University Press, **1989**.
- [21] Sugimoto T. *Monodispersed Particles*. Amsterdam: Elsevier Science B.V., **2001**.
- [22] Sugimoto T, Shiba F, Sekiguchi T, et al. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2000**,**164**:183-203
- [23] Sugimoto T, Shiba F. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2000**,**164**:205-215