

纳米氧化亚铜电化学法制备及光催化研究进展*

陈善亮¹ 朱耿臣² 应鹏展^{1**} 顾修全¹ 高榆岚¹

(1. 中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州, 221116; 2. 微山崔庄煤矿有限责任公司, 济宁, 277606)

摘 要 综述了采用电化学法制备纳米氧化亚铜的工艺条件、影响因素、形成机理及纳米氧化亚铜在光催化降解工业废水中有机污染物方面的最新研究进展,并指出电化学制备工艺和催化降解研究存在的不足及以后的研究方向与趋势。

关键词 氧化亚铜, 电化学法, 光催化, 偶氮染料, 有机污染物, 废水。

目前,绝大多数的半导体光催化剂都只能在紫外光波长范围内催化降解有机污染物,对太阳光的直接利用率很低. 提高这些半导体光催化剂的太阳光利用率的大量研究工作主要集中在对半导体的不同金属掺杂复合、贵金属表面沉积等方面,但研究进展不大. 因此,研究新的能更有效地利用太阳光的半导体光催化剂成为近年来科研工作的热点.

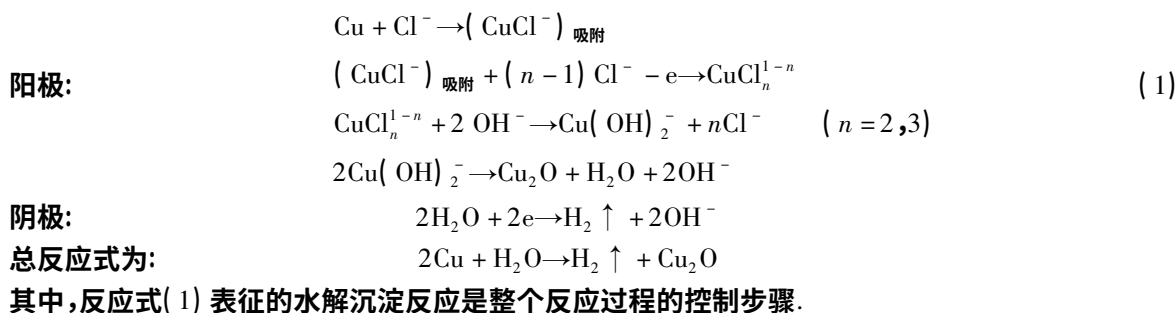
Cu_2O 是一种 p 型半导体,禁带宽度为 2.1 eV,作为光催化剂时最大的优点是可以吸收太阳光中的可见光,激发出光生电子-空穴对,有效催化降解工业印染废水^[1]、含氮农药^[2]等,很大程度上弥补了 TiO_2 等禁带宽度较大的半导体光催化剂难以在可见光波长范围内催化降解的缺陷,在有机污染物光催化降解领域展现出很大的潜力. 同时, Cu_2O 也是一种重要的无机化工原料,在海洋防污涂料^[3]、太阳能电池^[4]等方面具有广泛的用途,由于其无毒、制备成本低、材料广泛易得等特点,引起众多研究者的重视. Cu_2O 制备方法较多,主要包括电化学法、水热法、多元醇法、溶剂热法等,其中电化学法制备纳米氧化亚铜具有制备流程短、能耗低、容易制备面积较大的薄膜、可控制合成产品的形貌^[5]和晶体生长方向^[6]等优点,成为当前研究的热点.

本文结合前人的工作和作者的研究对电化学法合成纳米 Cu_2O 以及纳米 Cu_2O 在可见光下对不同有机污染物的光催化机理和性能作一综述.

1 电化学法制备纳米氧化亚铜

1.1 阳极氧化法

阳极氧化法制备纳米氧化亚铜是一种较成熟的工艺,国内外对此开展了广泛的研究. 其主要原理是在碱性电解液中铜阳极发生氧化反应,产生了 Cu^+ ,而在阴极上发生还原反应,在电解液中产生 OH^- ,铜阳极上产生的 Cu^+ 和阴极释放的 OH^- 结合. 目前,阳极氧化法制备纳米氧化亚铜多采用以纯铜片做电极,在 NaCl 碱性溶液中合成,氧化亚铜是通过阳极铜溶解并发生水解沉淀反应而生成的. 其合成机理^[7]为:



2010年12月9日收稿.

* 中国矿业大学青年基金资助项目(ON091273).

** 通讯联系人, Tel: 15062195365; E-mail: yingpengzhan@163.com

在用阳极氧化法制取氧化亚铜过程中,电解液的组成及其浓度、电解电势、反应体系温度、pH^[8]、电流密度以及添加剂等因素都会对合成的氧化亚铜质量和形貌产生影响. 其中电流密度对合成Cu₂O粒子尺寸的影响不大, Yang^[8]等以铜片作电极, 电解液成分为: 2 mol·L⁻¹ NaCl、0.5 g·L⁻¹ NaOH 和 0.04 g·L⁻¹ K₂Cr₂O₇, 在 70 °C 下采用不同的电流密度电解 1 h, 结果发现在电流密度分别为 500 A·m⁻² 和 1100 A·m⁻² 粒子直径仅相差 1 nm.

在阳极氧化法制备氧化亚铜过程中, 阴极上产生的海绵状金属铜粉会降低氧化亚铜产品的质量, 加入添加剂能有效地抑制该情况的产生, 曾庆学^[14]重点研究了 NH₂OH·H₂O、蔗糖、葡萄糖酸钙等添加剂在制备氧化亚铜过程中的机理及对氧化亚铜产品质量的影响, 实验指出, 葡萄糖酸钙的作用要优于 NH₂OH·H₂O 和蔗糖, 它不仅能有效地阻止阴极区海绵状金属粉的生成, 还能够降低产品中 CuO 含量.

在电解液中加入表面活性剂对合成纳米氧化亚铜尺寸和形貌有很好的控制作用, Tang^[11]等在电解液中加入表面活性剂 CTAB 证明能控制 Cu₂O 粒径的大小, 随加入量的增加粒径逐渐减小, 因为吸附在 Cu₂O 粒子表面的阴性先驱体 Cu(OH)₂⁻ 等能吸附阳离子表面活性剂 CTAB 形成一层覆盖膜, 能够阻止 Cu₂O 粒子的聚集.

最近, Briones F C^[12]等在 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 电解液体系中合成 Cu₂O 薄膜的研究中发现, 在一定电解电势范围内, 阳极上生成的 Cu⁺ 会溶解到电解液中, 并且提出合成 Cu₂O 有 3 个生成机理: (1) Cu₂O 在阳极表面成核并不断生长得到 Cu₂O 晶体; (2) 阳极上生成的 Cu⁺ 随着非均匀成核发生重新溶解; (3) 溶解的 Cu⁺ 和电解液中的 OH⁻ 离子通过电化学反应在铜电极上形成 Cu₂O.

1.2 阴极电沉积法

阴极电沉积法制备氧化亚铜是由电解液中的 Cu²⁺ 做铜源, 发生氧化还原反应在阴极基片上沉积出氧化亚铜, 阴极基片本身不参与反应. 此方法与阳极氧化法显著不同的是: 合成的氧化亚铜沉积在阴极基片上, 而不是溶解在电解液中或附着在阳极基片上, 可较方便地制取纯净的氧化亚铜薄膜. 通常采用两电极或三电极体系, 常用的阴极基片主要有导电玻璃^[13]、铜片^[14]、不锈钢^[15]、钛片以及沉积在 TiO₂^[16]、ZnO^[17] 薄膜基体上制取复合薄膜等. 沉积在基片上的氧化亚铜具有附着力强, 不容易脱落, 分布均匀等特点.

阴极电沉积法制备纳米 Cu₂O 一般多采用连续直流电势合成, 而 Gu^[18]等最新提出用同相、具有相同振幅和持续时间的脉冲作电解电势, 在柠檬酸铜碱性溶液中合成了具有一定生长方向的花型纳米粒子. 脉冲电沉积相比采用连续直流电势合成纳米 Cu₂O 的优点是能够引起更快的成核速率, 形成较精细的晶粒结构.

阴极电沉积法主要是在碱性电解液中合成氧化亚铜^[13,17], 也有在酸性条件下合成的^[14], 溶液的 pH 对合成的氧化亚铜形貌有很大影响. 胡飞^[19]等以铜片为阳极, 导电玻璃(ITO)为阴极, 采用醋酸铜-醋酸酸钠酸性溶液和硫酸铜-乳酸碱性溶液分析了不同 pH 值对电沉积氧化亚铜薄膜形貌及结构的影响. 结果表明, 溶液的氢氧根、羧基、羧基中的氧原子会影响 Cu₂O 薄膜的形貌和结构, 在酸性溶液中 Cu₂O 薄膜容易形成混晶、网状结构, 而在碱性溶液中, 随着 pH 的变化, Cu₂O 有不同的择优取向且易于形成锥形结构.

电解液的组成对阴极氧化法合成氧化亚铜也有直接影响, 不同成分及相同成分不同含量配比的电解液对氧化亚铜的形貌、晶粒尺寸影响很大. 王华^[20]等采用不同组成成分的电解液合成氧化亚铜, 研究结果表明, 改变电解液的组成可以使 Cu₂O 晶粒由多面体聚集体变为分散均匀、粒径可控的 Cu₂O 晶体, 可以极大地影响电极反应的不可逆程度, 从而改变 Cu₂O 成核速度和晶粒大小.

电解液中阴离子种类的不同会对氧化亚铜的形貌产生较大的影响, Liu^[21]等用黄铜作阳极, 导电玻璃(FTO)作阴极合成了削去顶端的八面体形貌的纳米氧化亚铜粒子, 研究了电解液中 NO₃⁻ 对氧化亚铜形貌的作用. NO₃⁻ 能够增加氧化亚铜立方体(111)面的稳定性, 使得晶体形成了一部分(111)面在 Cu₂O 立方体顶端.

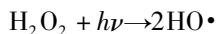
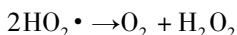
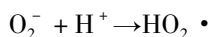
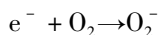
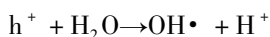
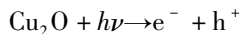
在阴极电沉积制备纳米氧化亚铜的过程中, 通过其它离子掺杂可合成性能更优异的纳米氧化亚铜. Han^[22]等以表面涂覆一层 400 nm Cu 膜的玻璃为基体, 一定浓度的 CuSO₄ 和乳酸钠作电解液, 在电解液中加入不同摩尔浓度的 NaCl 和 CuCl₂ 作为 Cl 前驱体, 合成不同 Cl 浓度掺杂的纳米氧化亚铜, 研究发

现,通过 Cl 掺杂的 Cu_2O 电阻率减小,最小可达 $7\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$.

另外,电解液的温度^[23]、电解电势^[24]、外加恒定磁场^[25]、基片的种类^[26]、添加剂^[27]等对合成纳米氧化亚铜也有重要影响.

2 纳米氧化亚铜光催化反应机理

Cu_2O 是有金属缺位的 p 型半导体,其光催化降解作用主要依赖于半导体的因素. 半导体并不像金属那样是连续的电子能级,而是在价带和导带之间存在一定的带隙,用能量等于或者大于其带隙宽度的光照射半导体时,就会产生纳秒级范围内的足够寿命使电子-空穴对在半导体内部及表面发生转移,活泼的电子和空穴可以分别从半导体的导带(CB)和价带(VB)迁移至半导体吸附物界面,并且可越过界面,使被吸附的物质氧化和还原. 同时电子和空穴也存在复合,但当周围介质中存在合适的俘获剂或表面缺陷时,电子与空穴的复合受到抑制,就会在表面发生氧化还原反应. 光生空穴具有很强的得电子能力,可以将 Cu_2O 表面吸附的 OH^- 和 H_2O 分子氧化成 $\text{OH}\cdot$ 自由基,羟基自由基 $\text{OH}\cdot$ 的氧化能力很强,能将大多数有机污染物及部分无机污染物氧化降解为 CO_2 和 H_2O 等无害物质,而且 $\text{OH}\cdot$ 对反应物无选择性,在光催化氧化中起着决定性作用. Cu_2O 的禁带宽度为 2.1 eV,在太阳光的照射下就可以产生电子-空穴对, Cu_2O 光催化的反应机理可以用下面的反应式来表示^[28]:



Cu_2O 在光激发下很容易把光激发电子传输给吸附的氧,这样就阻止了电子与空穴的复合,使光催化氧化效率增加,因此,在光催化氧化有机污染物降解时往反应体系中通氧气可以提高光催化降解率. 通过上述反应式还可以看出,往反应体系中加入一定量作为电子受体的 H_2O_2 也可以阻止电子与空穴的复合,同时可以作为氧化剂增加反应体系中 $\text{OH}\cdot$ 自由基的数目,从而很大程度上提高反应的光催化效率.

3 纳米氧化亚铜的光催化性能

3.1 光催化降解偶氮染料

合成染料废水是我国目前主要的有害工业废水之一,其中偶氮染料是应用广泛、数量品种最多的一类. 偶氮染料本身不会对人体产生危害,但其中一部分经光辐照或人体内特定酶等作用会降解成致癌的芳胺,对环境和人类健康造成危害. 甲基橙、活性艳红 X-3B、亚甲基蓝、酸性品红等是染料废水中最常见的偶氮染料,纳米氧化亚铜光催化降解偶氮染料具有降解率高,催化过程中自身性能稳定,可多次循环使用等优点.

3.1.1 光催化降解甲基橙

甲基橙是一种难降解的有色化合物,是最基本的偶氮染料,Yang^[9]等采用阳极氧化法,以 Cu 为电极, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作添加剂,在 NaCl 碱性溶液中合成直径为 35 nm 的 Cu_2O 纳米粒子. 对甲基橙进行光催化降解实验表明,对于 Cu_2O 含量为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液,紫外光照射下 2 h 或者在可见光照射下 3 h 时降解率达到 97%,经过 4 次循环使用后仍保持很高的催化效率. 纳米 Cu_2O 在光催化降解后一小部分被氧化成 CuO,并在 401.0、237.4 和 170.2 eV 处出现新的峰,但仍保持立方体晶相. Tang^[11]等也采用阳极氧化

法制备了不同尺寸的 Cu_2O 晶体,并对浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙进行了光催化降解实验,结果表明,当 Cu_2O 质量分数为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在紫外光照射下,70 min 后自制的 Cu_2O 晶体对甲基橙的降解率可达90%。李龙凤^[59]等用溶剂热还原法制备的纳米 Cu_2O 实验证实对甲基橙有很高的降解率,光催化活性优于商业P25 TiO_2 光催化剂。

3.1.2 光催化降解活性艳红 X-3B

活性艳红 X-3B 作为应用广泛的偶氮材料,常用于模拟染料废水处理研究。李晓琴^[60]等利用离子膜阳极氧化法,以CTAB为添加剂合成直径为10—30 nm,长度约500 nm的 Cu_2O 纳米晶须,生长趋势具有(111)面择优取向,且纳米晶须的晶面上有许多空洞。光催化降解实验表明,在450 nm波长的光源照射下1 h,活性艳红 X-3B 降解率可达96.4%,同时证实 TiO_2 在同样条件下降解活性艳红 X-3B 需要3 h 降解率才能达到96%。

不同形貌的纳米 Cu_2O 比表面积相差很大,因此对有机污染物的吸附能力有很大差别,导致形貌不同的纳米氧化亚铜对有机污染物降解率差别较大。Ma^[61]等用多元醇法合成长度约为3—4 μm 的 Cu_2O 纳米棒,表面积是 Cu_2O 纳米立方体的4倍,在300 W的Xe灯光源下对活性艳红 X-3B 进行光催化降解实验,研究结果表明,在光催化降解2 h后,降解率达到75%,而在相同条件下 Cu_2O 纳米立方体的降解率只能达到30%。同时不同形貌的纳米 Cu_2O 光催化降解活性艳红 X-3B 过程中稳定性也不同,因此降解率也有很大差异^[62]。

3.1.3 光催化降解亚甲基蓝

纳米 Cu_2O 可见光催化亚甲基蓝溶液的降解率受到多种因素影响。陈金毅^[63]等利用自制的碳纳米管做载体制备的氧化亚铜-碳纳米管复合材料对亚甲基蓝的光催化降解作用明显,研究表明,向实验溶液中通入空气搅拌,加入 H_2O_2 以及提高溶液的pH值等方法可以显著提高亚甲基蓝的光催化降解速率。冉东凯^[64]等采用溶剂热法合成纳米 Cu_2O 在避光无搅拌的条件下对亚甲基蓝的最大催化效率可达95%,并指出不同 Cu_2O 用量、 H_2O_2 用量和亚甲基蓝初始浓度对降解速率都有明显影响。钟爱国^[65]重点考察了溶液的酸度、初始浓度、 H_2O_2 浓度对催化降解亚甲基蓝溶液的速率的影响,结果发现影响因素顺序为:酸度 > H_2O_2 浓度 > 初始浓度。

3.1.4 光催化降解酸性品红溶液

梅光军^[66]等人采用氯化亚铜水解法制备出粒径为20.4 nm的 Cu_2O 球型黄色颗粒,分散性较好,用这种方法合成的 Cu_2O 粉末分散在酸性品红溶液中,进行光催化降解反应6 h后,降解速率能够达到92.5%。在 Cu_2O 光催化降解过程中,酸性品红溶液的初始浓度、 Cu_2O 催化剂与酸性品红溶液的固液比、光照时间和光源的种类等对催化效果有直接的影响。实验表明,当 Cu_2O 与 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酸性品红溶液固液比为 $5.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,在日光灯的照射下催化降解5—6 h时催化效率最高,尤其是对初始浓度小于 $30\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 的较低浓度品红溶液催化效率更高。同时纳米 Cu_2O 催化剂可反复使用,循环7次后其催化效率仍能达到70%以上。

3.2 光催化降解芳香族有机污染物

3.2.1 光催化降解对氯硝基苯

黄智^[67]等通过 NaBH_4 还原 Cu^{2+} 法合成粒径为290 nm的球型 Cu_2O 粒子,用生物效应灯模拟自然光源,研究了 Cu_2O 粒子在此光源下对难降解有机物对氯硝基苯的光催化降解,结果表明, Cu_2O 粒子在生物效应灯下照射1 h,能够使浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 对氯硝基苯的降解率达到95%,浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 对氯硝基苯的降解率达到84%。

研究表明,在光催化降解对氯硝基苯过程中,纳米 Cu_2O 的重复使用性能不高,经过循环使用后催化性能大幅下降。杜飞鹏^[68]利用十六烷基三甲基溴化铵模板法制备的纳米 Cu_2O 晶须在碘钨灯的照射下,对 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对氯硝基苯进行光催化降解,在1.5 h后光催化降解达到最大值,降解了82.7%的对氯硝基苯,同时纳米 Cu_2O 多次使用后催化效率下降,第二次降解率为74.9%,第三次仅为51%,这是因为 Cu_2O 纳米晶须粉末在光催化过程中被还原成Cu,导致其催化活性迅速降低。

3.2.2 光催化降解对硝基苯酚

石油化工、焦化及煤气生产等工业常排放大量的含对硝基苯酚的废水,对硝基苯酚是一种原生质毒

物,对水体水质及各种水生生物具有很大危害性,可通过皮肤、粘膜等接触进入人体内引起中毒. 硝基苯酚类有机物对生物可产生很强的急性毒性,但由于苯环上硝基的引入,硝基苯酚不易被微生物降解. 曲余玲^[2]采用低温湿化学法合成直径约 200 nm,长度 4 μm 的纳米 Cu_2O 晶须粉末. 将 0.1 g 此 Cu_2O 晶须放入 100 mL $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对硝基苯酚溶液中,用 HNO_3 调节 pH 为 3,加入 0.4 mL 的 H_2O_2 ,在碘钨灯光源下催化降解 3 h,催化降解率达到 90%. 刘洪禄^[9]等用 CuCl 水解法合成橙黄色粉末状纳米 Cu_2O 粒子,在仿日光光源照射下能有效地降解对硝基苯酚,降解率达 90% 以上,降解的主要中间产物为对苯醌和对苯二酚,且氧化亚铜催化剂重复使用 7 次,使用时间达 42 h,对 200 mL 浓度为 $22.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对硝基苯酚溶液的降解率仍能达到 58%.

3.2.3 光催化降解苯酚

苯酚是一种常见的毒性高且有很强难闻气味的有机物,含苯酚废水主要来自于生产苯酚的化工厂、焦化厂等,它的溶液对皮肤有强烈的腐蚀性. 隆金桥^[6]等用 CuCl_2 化学沉淀法制得黄色氧化亚铜粒子,以钨丝灯为光源,研究了光照时间、催化剂量、苯酚的初始浓度和溶液的酸度等对苯酚光催化降解过程的影响. 结果表明, Cu_2O 粒子能较好地降解苯酚,最大降解速率达到 72.5%,而相同条件下 TiO_2 对苯酚的降解率仅为 4.5%. 这是因为 Cu_2O 禁带宽度比 TiO_2 低得多,在钨丝灯光照射下能有效地激发产生电子-空穴对,而 TiO_2 则需要紫外光激发,这也充分说明用 Cu_2O 处理有机污染物苯酚所需能耗远小于 TiO_2 .

3.3 光催化降解其它有机污染物

甲醛是室内挥发性有害气体中最具代表性的污染物,对人体呼吸系统、心血管系统产生较大伤害. 因此,消除甲醛气体,提高室内空气质量已成为人们普遍关心的问题. 李晓琴^[4]把电化学法制备的 Cu_2O 晶须放入 10 mL 小烧杯中,加入几滴 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液,烘干后制成催化剂,将盛有催化剂的小烧杯放入含甲醛蒸汽的装置中,在自然光照射 24 h 后,甲醛被完全降解.

罗丹明 B 是一种难降解的有机染料,长期存在对环境危害性很大,在高浓度时对人体有剧毒作用,是致癌物质. 张丽^[2]等分别以 500 W、80 W 的高压汞灯为光源,对 Cu_2O 粒子进行光催化降解罗丹明 B 性能研究,实验指出,在可见光下,加入 H_2O_2 、提高溶液 pH 值等办法可以显著提高罗丹明 B 的光降解率,并指出了最佳反应条件:在 $0.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cu}_2\text{O}$ 与 1.0% H_2O_2 同时存在, pH 值为 5.2 时,反应 25 min 后罗丹明 B 能完全降解.

4 结语

电化学法制备纳米氧化亚铜工艺正在不断地优化中,制备过程中受到的影响因素较多,但是目前文献中关于各个因素对氧化亚铜不同形貌和尺寸影响的合成机理研究还较粗浅,因此未来电化学合成研究重点将倾向于通过改变实验参数合成性能更优异的样品及对合成机理作进一步的探究.

虽然已有一些关于 Cu_2O 纳米材料应用于可见光下光催化降解有机污染物的文献报道,但是人们尚未就形貌、尺寸、结构等对 Cu_2O 纳米材料的可见光光催化降解的机理作出系统的研究,目前研究中存在的问题大致分为以下几个方面:

(1) 对不同有机污染物光催化降解反应机理的研究缺乏中间产物、降解过程等方面的探讨,机理的研究仅停留在设想与推测层面.

(2) 不同形貌和尺寸纳米 Cu_2O 以及不同光催化环境因素(溶液 pH 值、 H_2O_2 浓度、初始浓度等)引起催化效率差别的研究仅存在于实验证明上,没有从催化机理上给予充分的理论解释.

(3) 对催化降解有机污染物的考察对象大多为单一组分,与工业印染废水等实际污染物复杂多组分情况相差较大.

同时, Cu_2O 也存在着由于光生电子和空穴复合较快所致的催化效率受限问题,这是催化效率进一步提高的瓶颈,要想使纳米 Cu_2O 催化效率有大的提高必须减缓光生电子和空穴的复合,而 Cu_2O 与禁带宽度大的半导体材料复合后,例如 ZnO 和 TiO_2 等,由于其禁带宽度宽,减缓了光生电子与空穴的复合,提高光催化效率,故氧化亚铜复合薄膜会是以后研究光催化降解的热点方向.

参 考 文 献

- [1] 刘小玲,陈金毅,周文涛,等. 纳米氧化亚铜太阳光催化氧化法处理印染废水 [J]. 华中师范大学学报,2002,36(4) : 475-477
- [2] 张诺. 半导体纳米氧化亚铜光电催化在含氮农药降解分析中的应用 [D]. 兰州大学硕士学位论文,2010
- [3] 高红秋,于良民,赵静,等. 纳米氧化亚铜的制备及其在防污涂料中的应用 [J]. 上海涂料,2008,46(12) : 30-33
- [4] Ryosuke M,Takeo O,Atsushi S, et al. Fabrication and characterization of cuprous oxide-fullerene solar cells [J]. Synthetic Metals,2010,160: 1219-1222
- [5] Sun F,Guo Y P,Song W B,et al. Morphological control of Cu_2O micro-nanostructure film by electrodeposition [J]. Journal of Crystal Growth,2007,304: 425-429
- [6] Nian J N,Hu C C,Teng H. Electrodeposited p-type Cu_2O for H_2 evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2008,33: 2897-2903
- [7] 汪志勇,曾庆学,崔舜,等. 电化学法制备氧化亚铜的研究 [J]. 化学研究,2001,12(1) : 29-32
- [8] Zhao W Y,Fu W Y,Yang H B,et al. Shape-controlled synthesis of Cu_2O microcrystals by electrochemical method [J]. Applied Surface Science,2010,256: 2269-2275
- [9] Yang H M,Ouyang J,Tang A D,et al. Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles [J]. Materials Research Bulletin,2006,41: 1310-1318
- [10] 曾庆学. 电解法制备氧化亚铜过程中添加剂的作用 [J]. 中国有色金属学报,2000,10(1) : 127-130
- [11] Tang A D,Xiao Y,Ouyang J,et al. Preparation,photo-catalytic activity of cuprous oxide nano-crystallites with different sizes [J]. Journal of Alloys and Compounds,2008,475: 447-451
- [12] Briones F C,Padros A P,Calzadilla O,et al. Evidence and analysis of parallel growth mechanisms in Cu_2O films prepared by Cu anodization [J]. Electrochimica Acta,2010,55: 4353-4358
- [13] Mahalingam T,Chitra J S P,Chu J P,et al. Structural and annealing studies of potentiostatically deposited Cu_2O thin films [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2005,88: 209-216
- [14] Mathew X,Mathews N R,Sebastian P J. Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu_2O thin films [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2001,70: 277-286
- [15] Joseph S,Kamath P V. Electrochemical deposition of Cu_2O on stainless steel substrates: promotion and suppression of oriented crystallization [J]. Solid State Sciences,2008,10: 1215-1221
- [16] Tang Y W,Chen Z G,Jia Z J,et al. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO_2 films [J]. Materials Letters,2005,59: 434-438
- [17] Cui J B,Ursula J Gibson. A simple two-step electrodeposition of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ nanopillar solar cells [J]. J Phys Chem C,2010,114: 6408-6412
- [18] Gu Y E,Su X,Du Y L,et al. Preparation of flower-like Cu_2O nanoparticles by pulse electrodeposition and their electrocatalytic application [J]. Applied Surface Science,2010,256: 5862-5866
- [19] 胡飞,胡澄清,刘建成,等. 溶液 pH 对电沉积氧化亚铜薄膜的影响 [J]. 电镀与涂饰,2009,29(6) : 4-7
- [20] 王华,何为,刘忠祥,等. 电解液的组成对电沉积制备氧化亚铜晶体生长机理的研究 [J]. 功能材料,2007,增刊(38) : 4040-4043
- [21] Liu G C,Wang L D,Xue D F. Synthesis of Cu_2O crystals by galvanic deposition technique [J]. Materials Letters,2010,64: 2475-2478
- [22] 周延春,Switzer J. 溶液温度对电化学沉积氧化亚铜薄膜相成分和显微结构的影响 [J]. 材料研究学报,1996,10(5) : 512-516
- [23] Han X F,Kunhee H,Tao M. Characterization of Cl-doped n-type Cu_2O prepared by electrodeposition [J]. Thin Solid Films,2010,518: 5363-5367
- [24] Mahalingam T,Chitra J S P,Chu J P,et al. Preparation and microstructural studies of electrodeposited Cu_2O thin films [J]. Materials Letter,2004,56: 1802-1807
- [25] 何为,刘忠祥,王华,等. 磁诱导下氧化亚铜晶体的制备及表征 [J]. 材料导报,2007,(21) : 43-45
- [26] 王春祥,张青,薛敏钊,等. ITO 和 ZnO 基底对电化学沉积氧化亚铜薄膜的形貌、结构的影响及作用机制 [J]. 感光科学与光化学,2007,25(1) : 18-23
- [27] Sun F,Guo Y P,Tian Y M. The effect of additives on the Cu_2O crystal morphology in acetate bath by electrodeposition [J]. Journal of Crystal Growth,2008,310: 318-323
- [28] 曲余玲. 纳米氧化亚铜的制备及光催化性能研究 [D]. 大连理工大学硕士学位论文,2007
- [29] 李龙凤,张茂林,孟祥东. 溶剂热还原法制备纳米 Cu_2O 及光催化性能 [J]. 材料科学与工程学报,2010,28(5) : 693-696
- [30] 李晓琴,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 [J]. 化学通报,2006,4: 290-293
- [31] Ma L L,Peng M,Li J L,et al. Cu_2O nanorods with large surface area for photodegradation of organic pollutant under visible light [C]. Proceedings of the 7th IEEE International Conference on Nanotechnology, August 2-5,2007: 975-978
- [32] Ma L L,Li J L,Sun H Z,et al. Self-assembled Cu_2O flowerlike architecture: polyol synthesis, photocatalytic activity and stability under simulated solar light [J]. Materials Research Bulletin,2010,45: 961-968

- [3] 陈金毅,刘小玲,李闯轮,等. 纳米氧化亚铜可见光催化分解亚甲基蓝 [J]. 华中师范大学学报(自然科学版),2002,36(2):200-203
- [4] 冉东凯,储德清. 纳米氧化亚铜的制备及其对降解亚甲基蓝的催化性能 [J]. 天津工业大学学报,2010,29(1):60-63
- [5] 钟爱国. 负载氧化亚铜可见光催化分解亚甲基蓝 [J]. 科学技术与工程,2006,6(17):2733-2734
- [6] 梅光军,师伟,谢科峰,等. 纳米氧化亚铜的制备及其光催化性能研究 [J]. 资源环境与工程,2007,21(3):335-338
- [7] 黄智,张爱茜,韩朔睽,等. Cu_2O 光催化氧化降解对氯硝基苯 [J]. 环境化学,2003,22(2):150-153
- [8] 杜飞鹏. 纳米氧化亚铜晶须的制备、表征及其光催化性能的研究 [D]. 华中师范大学硕士学位论文,2004:38-42
- [9] 刘洪禄,张爱茜,韩朔睽,等. 氧化亚铜光催化降解对硝基苯酚 [J]. 环境化学,2004,23(5):490-494
- [10] 隆金桥,黎远成,杨汉雁,等. Cu_2O 光催化降解苯酚 [J]. 化工设计,2004,14(6):42-44
- [11] 李晓琴. 电解法制备一维纳米氧化亚铜及其光催化性能的研究 [D]. 华中师范大学硕士学位论文,2006:36-37
- [12] 张丽,杨迎春. 氧化亚铜光催化降解罗丹明 B 的初步研究 [J]. 成都信息工程学院学报,2006,21(5):711-714

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC CHARACTERIZATION OF NANO- Cu_2O

CHEN Shanliang¹ ZHU Gengchen² YING Pengzhan¹ GU Xiuquan¹ GAO Yulan¹

(1. School of Material Science and Thechnology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, 221116, China;

2. Wei Shan Cui Zhuang Coal Mine Limited Liability Company, Jining, 277606, China)

ABSTRACT

Currently, as an important semiconductor, Cu_2O has attracted extensive attention for its applications a promising photocatalyst in directly water splitting and organic contamination degradation under visible-light irradiation. The paper reviews the recent developments in the preparation, the growth mechanism and the applications of Cu_2O nanostructures in photodegrading organic pollutants in the waste from industry. Problems in preparation and photocatalytic applications of cuprous oxide nanostructures are also suggested for further research.

Keywords: cuprous oxide, electrochmical method, photocatalysis, azo dyes, organic pollutants, wastewater.