文章编号: 1007 - 4252(2021)06 - 0006 - 536

氧化亚铜光催化剂的制备方法及其研究进展

郑 燕[1,2],万 涛[1,2,*],谢方玲[1,2],何松松[1,2],王 健[1,2],王泰然[1,2]
(1.成都理工大学 矿产资源化学四川省高等学校重点实验室,成都 610059; 2. 成都理工大学 材料与化学化工学院,成都 610059)

摘要: 氧化物半导体光催化技术是解决水环境污染问题和能源短缺问题的有效方法之一。和其他金属氧化物半导体相比,氧化亚铜(Cu_2O)具有无毒性、良好的环境可接受性、低价格和高活性等优点,使得人们在过去的几十年间对其进行了大量的研究。研究者们分别采用液相法、固相法和气相法制备了 Cu_2O 及其复合材料,通过调控合成样品的形貌、增大活性晶面暴露程度、构建分层结构和异质结结构、增大比表面积等手段提高了 Cu_2O 的光催化活性和光稳定性,促进了其在光催化降解染料、太阳能电池和制氢等领域的应用。文章前言部分从 Cu_2O 的主要缺点入手,指出其不同形貌、大小和结构的合成对性能有着重要的影响;主体部分介绍了主要制备方法及其优缺点,评述了研究者主要的研究焦点和取得的进展;结论部分根据目前未解决的 Cu_2O 研究问题展望了未来的研究方向。

关键词: 氧化亚铜; 纳米材料; 制备; 进展
中图分类号: O643.36 **文献标志码:** A

Synthesis and research progress of cuprous oxide photocatalyst

ZHENG Yan[1,2], WAN Tao[1,2,*], XIE Fang-ling[1,2], HE Song-song[1,2], WANG Jian[1,2], WAN Tai-ran[1,2]
(1. Mineral Resources Chemistry Key Laboratory of Sichuan Higher Education Institutions, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. College of Materials, Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Oxide semiconductor photocatalytic technology is one of the effective methods to solve the problem of water pollution and energy shortage. Compared with other metal oxide semiconductors, cuprous oxide has many advantages, such as non-toxicity, good environmental acceptability, low price and high activity, which have led to a great deal of research on this material in the past decades. Researchers prepared cuprous oxide and its composites by liquid phase, solid phase and gas phase methods, respectively. The photocatalytic activity and photostability of cuprous oxide were improved by adjusting the morphology

收稿日期: 2021-08-13; **修订日期:** 2021-10-26
基金项目: 四川省科技厅重点研发计划项目(No. 2019YFG0264); 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室自主研究课题(No. SKLGP2018Z005); 四川省人社厅留学回国人员科技活动项目择优资助优秀类项目(No. 19BZ08-009).
作者简介: 郑 燕(1995-),女,硕士研究生,研究方向为功能材料(E-mail: 2018147057@qq.com).
通信作者: 万 涛(1971-),教授,研究方向为功能材料(E-mail: wantaos@126.com).

of the synthesized samples, increasing the exposure degree of the active crystal plane, building layered structure and heterojunction structure, and increasing the specific surface area. That has promoted the application of cuprous oxide in many fields, such as photocatalytic degradation of dyes, solar cells and hydrogen production. In the preface of this paper, the main shortcomings of cuprous oxide are discussed to point out that the synthesis of cuprous oxide with different morphologies, sizes and structures has an important effect on its properties. In the main part, the main preparation methods and their advantages and disadvantages are introduced, and the main research focus and progress of the researchers are reviewed. In the conclusion part, the future research direction is prospected according to the unsolved research problems of cuprous oxide.

Key words: Cuprous oxide; Nanomaterial; Synthesis; Progress

0　引言

能源问题和水污染问题日趋严重,科学家们努力积极寻找方法以应对这些问题。自从 1967 年藤岛昭发现 TiO_2 可以分解水以来,光催化技术得到了很大的发展。光催化技术利用半导体材料来实现光致分解水以及降解有机污染物,具有无二次污染和无能耗等优点[1]。TiO_2 由于具有较高的活性、优异的稳定性以及低成本等特点成为了光催化领域的研究热点。但其禁带宽度为 3.2 eV,只能在 390 nm 以下的紫外光照射下被激发[2],而紫外光在太阳光中只占比 4%。相比于 TiO_2,Cu_2O 的禁带宽度约为 2.17 eV,能够被可见光激发,在太阳光的照射下能有效地产生光生载流子,是一种非常重要的 p 型半导体材料。同时,其成本低、无毒无害,作为太阳能电池材料的能量转化率理论上可达 18%[3],使得 Cu_2O 成为研究者们研究的焦点。目前,Cu_2O 在光催化降解染料[4]、太阳能电池[5]、锂离子电池[6]、制氢[7]、CO_2 还原[8]、传感器[9]等领域被广泛应用。但 Cu_2O 光催化剂具有两大问题: 一是 Cu_2O 在潮湿空气中不稳定,会被氧化生成 CuO,导致 Cu_2O 光催化剂的失活; 二是其带隙较窄,光生电子和空穴容易复合,降低了 Cu_2O 的光催化活性[10]。国内外研究人员为解决这两大问题,同时为提高 Cu_2O 的性能,对其制备方法进行了大量研究并取得进展。研究的主要内容为通过各类方法合成不同晶相、形貌与大小的 Cu_2O 以及合成改性的 Cu_2O。Cu_2O 光催化剂的合成方法可分为液相法、固相法和气相法。本文对合成 Cu_2O 及其复合物的各类方法及其进展进行了总结。

1　液相法

1.1　液相还原法

液相还原法是目前 Cu_2O 工业生产中应用最广泛的方法,一般通过水合肼、抗坏血酸和葡萄糖等还原剂的作用,将二价铜离子还原为一价铜离子,并以 Cu_2O 的形式沉淀出来。液相还原法有以下特点: 反应条件温和、合成工艺简单并且可在低温条件下合成不同形貌、大小的 Cu_2O[11-12]。不足之处是产物不易均匀、易团聚、粒径分布宽。

研究表明,光催化剂的光催化活性与物质的形貌密切相关[13]。按照 Gibbs-Wulff 理论,Cu_2O 的形貌由{100}取向和{111}取向的生长速率之比(R)决定,R 值的不同会导致 Cu_2O 的形貌的变化[14-15](如图 1 所示)。但实际上 Cu_2O 的形貌和暴露的晶面是热力学和动力学两方面作用的结果,通过改变合成条件可以生成多种形貌和大小的 Cu_2O。

Cu_2O 晶体的形成经过三个阶段: 在阶段Ⅰ,溶质的浓度不断增大,但无晶核形成; 当浓度达到成核所需的最低过饱和浓度时,进入成核阶段Ⅱ; 之后由于成核的大量消耗而使浓度急剧降低,成核阶段结束,并进入晶核(晶芽)生长阶段Ⅲ。在阶段Ⅲ,溶液中的添加剂种类则会影响晶芽的生成速率和生长方向,如图 2 所示。因而,在溶液中加入封端剂(包括表面活性剂、聚合物和无机离子等),是一种降低表面能、生成不同形貌样品的有效方法[16]。目前,研究者们主要研究了不同 Cu 源和不同表面活性剂作为封端剂对样品形貌的影响。Yang 等[17]采用液相还原法,以 Cu_2SO_4、$CuCl_2$ 和 $Cu(CH_3COO)_2$ 作为 Cu 源,分别生成了 $Cu_4(OH)_6(SO_4)$、$Cu_2(OH)_3Cl$

和 CuO 前驱体。他们利用 SO_4^{2-}、Cl-和 CH_3COO^{2-} 在(111)晶面上吸附程度的不同,成功合成了 R 值分别为 0.58、1.15 和 1.73 的立方体、截角八面体和八面体形貌的 Cu_2O,发现立方体 Cu_2O 的光催化性能优于其他形貌的 Cu_2O。常用的有机封端剂有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚乙二醇(PEG)、十六烷基三甲基溴化铵(CATB)、β-环糊精(β-CD)等[18-22]。Wang 等[23]以 CATB 作为表面活性剂,合成了直径为 1 000 nm 的双壁空心球形 Cu_2O。相比于实心 Cu_2O 纳米球,空心球的比表面积更大,活性位点更多,所以光催化性能更好[24]。

为提高样品稳定性,研究者们通常采用掺杂、贵金属沉积、复合等方法对样品进行改性。Zheng 等[25]采用液相还原法制备了具有 Z-异质结结构和多孔结构的中空双壳 HDS-Cu_2O@ $CuCo_2O_4$光催化剂,原位形成的 Cu_2O 纳米粒子沉积在中空 $CuCo_2O_4$ 空心球表面,双壳层由紧密接触的 $CuCo_2O_4$ 内层和 Cu_2O 外层组成。由于协同光催化效应的存在,HDS-Cu_2O@ $CuCo_2O_4$光催化剂的光催化氧化活性和光催化还原活性同时得到提高,这主要归功于其独特的中空结构和 Z-异质结光生电荷转移途径,不仅提高了可见光的利用率,还提高了光生载流子的分离效率。

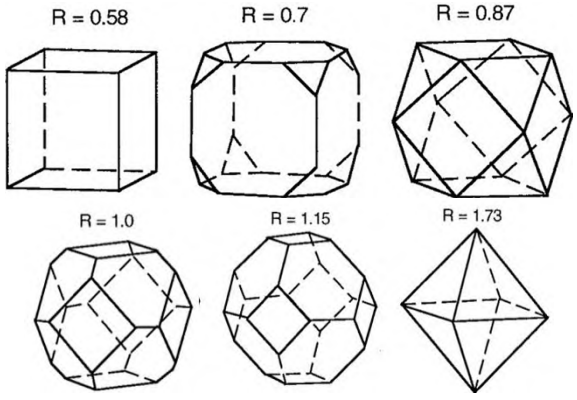

图 1 Cu_2O 纳米晶体的几何形状与比值 R 的关系[15]

Fig. 1 Geometrical shapes of Cu_2O nanocrystals as a function of the ratio of R [15]

1.2 水热法

水热法是在高温高压的条件下,以水作为反应介质,将前驱物置于高压釜高温、高压条件下进行反应,再经洗涤、干燥等处理合成 Cu_2O 的方法。相较于其他制备方法,水热法制得的晶体具有晶粒发育

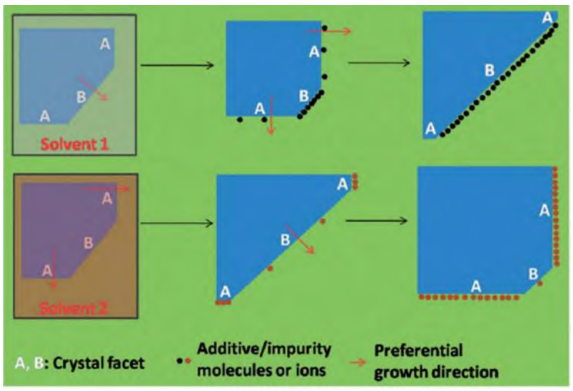

图 2 晶芽转化为晶体的生长机理示意图[26]

Fig. 2 Schematic diagram of the growth mechanism of a seed into a well-defined nanocrystal [26]

完整、粒径小、颗粒团聚程度低、易得到合适的化学计量物和晶形等优点。但是水热法存在对设备要求高、不易观察晶体生长、合成时间较长且安全性能较差等局限,影响该方法在实际中的应用。

Cu_2O 低指数晶面的表面能大小顺序为{100}>{110}>{111}。晶面的表面能越高,合成过程中生长越快,因此具有高表面能的晶面不断减少,低表面能的晶面则增多。在无添加剂时一般会合成由{100}晶面组成的 Cu_2O 立方体。但如上述所示,晶面对离子有选择性吸附,因而加入添加剂产生选择性吸附时会改变晶体沿各方向的生长速度而得到不同形貌的 Cu_2O 晶体。Lan 等[27]以氨水($NH_3\cdot H_2O$)为添加剂,甲酸还原硝酸铜,采用水热法得到形状各异的 Cu_2O 微晶。该团队通过改变溶液 $NH_3\cdot H_2O$ 浓度和反应时间可以得到各种形貌(球形、六足、八面体、截角八面体和菱形十二面体)的 Cu_2O(如图 3 所示)。不同形貌 Cu_2O 的形成机理为{111}和{110}晶面带有“铜”,具有正电性,且{110}晶面比{111}晶面有更多“铜”悬挂键,而{100}晶面含有 100%氧饱和键,呈中性,NH_3可以作为配体与晶面上悬挂的带正电的“铜”络合,合成不同形貌的 Cu_2O。

暴露不同晶面的 Cu_2O 的稳定性也不同。Li 等[28]采用水热法合成了选择性暴露晶面{100}、{110}和{111}的 Cu_2O 微晶,发现光照过程中{100}和{110}晶面光腐蚀较严重,而{111}晶面相对稳定,表明选择性暴露{111}晶面可以提高 Cu_2O 光催化剂的光稳定性。

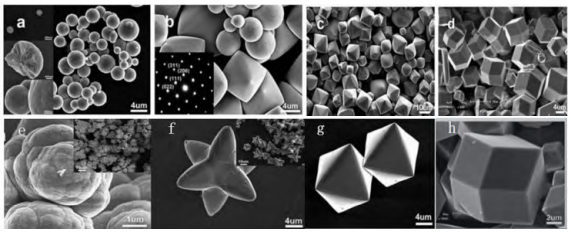

图 3　(a-d) $NH_3 \cdot H_2O$ 浓度为 1.3 M 时,不同反应时间制备的 Cu_2O 的 SEM 图像;(e-h) 不同浓度 $NH_3 \cdot H_2O$ 制备的 Cu_2O 的 SEM 图像[27]

Fig.3 (a-d) SEM images of Cu_2O at different reaction times when the concentration of $NH_3 \cdot H_2O$ of 1.30 M; (e-h) SEM images of Cu_2O fabricated using various amount of $NH_3 \cdot H_2O$[27]

1.3　溶剂热法

溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的,是在密闭体系如高压釜中进行,以有机物或非水溶媒为溶剂,在一定的温度和溶液的自生压力下,原始混合物进行反应的一种合成方法。水热法往往只适用于氧化物功能材料或少数一些对水不敏感化合物的制备与处理,涉及到一些对水敏感的化合物的制备与处理就不适用,这也就促进了溶剂热法的产生和发展。

研究表明,溶剂的性质可以影响反应物的溶解度和扩散行为,溶剂的极性和配位能力更会影响最终产物的形貌和结晶行为[29]。目前,在采用溶剂热法制备 Cu_2O 时常用的溶剂有 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、聚乙二醇(PEG)、乙二醇(EG)等[30-32]。Yu 等[33]用 EG 作为溶剂,采用溶剂热法,合成了{110}和{111}晶面的空心 Cu_2O 纳米球。当温度较高时,EG 容易还原为乙二醛,导致短时间内产生大量的 Cu_2O 晶核。为了降低表面能,Cu_2O 纳米晶体在 EG 溶液聚集并形成了尺寸小的纳米球。结果表明,粒径为 100 nm 的空心纳米球表现出良好的吸附和光催化性能,10 min 内 50 mg 的空心纳米球对 100 mg·L^{-1}的亚甲基蓝(MB)溶液吸附率和光催化降解率分别达到 90%和 92%。PEG 是常见的高分子聚合物,不同分子量的 PEG 能改变所制备 Cu_2O 的形貌。Chen 等[34]采用溶剂热法合成了不同形貌和大小的 Cu_2O,研究了不同分子量 PEG 对 Cu_2O 晶体结构和形貌的影响。当 PEG-10000、PEG-20000 和 PVP K-30 为添加剂时,扩散机制为晶粒长大的主要途径,可得到 Cu_2O 单晶;当 PEG-200、PEG-400 和 EG 为添加剂时,聚集机制为晶粒长大的主要途径,会形成 Cu_2O 多晶。表 1 对比了在不同条件下合成的 Cu_2O 的形貌和大小。

表 1　　6 种不同有机添加剂作为改性剂时反应体系的结果对比[33]

Table 1 Comparison of results from the reaction system in the presence of six different organic additives as modifiers

Modifier	Reaction time/min	NaOH/mmol	Product	Morphology	Particla size/nm
EG	60	8.0	Cu_2O	Spherical	54
	12				50
PEG-200	60	8.0		Spherical	25
	25				23
PEG-400	60	8.0		Spherical	32
	25				29
PEG-10000	60	10.0		Cubic	123
	12				76
PEG-20000	60	10.0		Cubic	76
	12				68
PVP K-30	60	8.0		Cubic	102
	12				56

1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将酯类化合物或金属醇盐溶于有机溶剂中,形成均匀的溶液,然后加入还原剂,在一定温度下通过水解与缩聚反应制得凝胶,最后经干燥、烧结处理制成样品的方法。此法制备的产品具有纯度高、粒径小、颗粒分布均匀、团聚少、介电性能较好及反应过程易控制等优点。然而,该方法成本高,排放物对环境有污染。

目前溶胶-凝胶法多用于制备 Cu_2O 薄膜,应用于光催化、太阳能电池、制氢等领域。首先制备含铜氧化物凝胶,将其旋涂在基底上,再在特定条件下干燥、烧结,制得 Cu_2O 薄膜。

Lim 等[35] 采用溶胶-凝胶法制备了粒径为 22 nm 的 Cu_2O 薄膜,当偏压为 0.05 V vs. RHE 时,光响应电流为 0.28 mA·cm^{-2},但光照 300 s 后光电流衰减了 40%。这是因为 Cu_2O 在电解质溶液中不稳定,容易发生光腐蚀[3]。Kim 等[36] 采用溶胶-凝胶法在 Cu_2O 纳米线表面沉积 TiO_2 层,使得 Cu_2O 与电解质溶液相隔离,当偏压为 0 V vs. RHE 时,光响应电流能稳定地保持在 1.5 mA·cm^{-2}。

1.5 电化学合成法

1.5.1 阴极还原法

阴极还原法是在外加电源作用下,电解液中的 Cu^{2+} 作为 Cu 源,在阴极基底上沉积 Cu_2O 的方法。该方法制得的 Cu_2O 团聚少且二次污染少,实验操作简单、成本低且可控制合成产品的形貌。

合成的样品的性质和形貌受多种因素的影响,如:溶液的 pH 值、反应温度、电流密度、添加剂、沉积时间等,并且采用该方法也可制备各种形貌的 Cu_2O,比如星形、纳米立方体、纳米线、纳米管、三角锥形及片状结构等[37-42]。但在电解质中 Cu_2O 与电解液的界面易发生光腐蚀。为了克服这一问题,研究者会对 Cu_2O 薄膜进行改性,一方面可以通过在 Cu_2O 光电极表面进行表面修饰,隔离开电解液和 Cu_2O 光电极,增加 Cu_2O 薄膜的稳定性。Paracchino 等[43] 采用阴极还原法制备的 $Cu_2O/ZnO/TiO_2$ 光电极,当偏压为 0 V vs. RHE 时,光响应电流密度可达到 4.5 mA·cm^{-2},1 h 后光电流密度值无衰减现象。另一方面,通过 Cu_2O 与其他材料复合构建异质结结构,进行元素掺杂也可提高 Cu_2O 光电极的稳定性。Yang 等[44] 采用阴极还原法和氧化法制备了 Cu_2O/CuO 复合光电极。该复合光电极的光电流强度在测试 4 h 后依旧能达到初始电流强度的 85%,表现出良好的稳定性。表 2 对不同改性方式进行了总结。

对 Cu_2O 改性也能提高其光电化学(PEC)性能。Das 等[45] 在 Cu_2O 薄膜表面采用 TiO_2/石墨烯薄膜进行修饰,PEC 结果表明,当偏压为 0 V vs. RHE 时,修饰后材料的光响应电流密度是未修饰材料的 2 倍。

表 2 阴极还原法合成的 Cu_2O 薄膜的不同改性方式

Table 2 Different modification methods of Cu_2O thin films synthesized by cathodic reduction method

改性方式	改性材料	光电流强度/mA·cm^{-2}	稳定性	文献
表面修饰	g-C_3N_4	1.32(-0.4 V vs. Ag/AgCl)	20 min	[37]
	NiFe-LDH	-2.42(-0.6 V vs. Ag/AgCl)	40 h	[38]
	C 薄膜	6.5(0 V vs. RHE)	1 h	[39]
	TiO_2/WS_2	2.72(0 V vs. RHE)	180 s 后下降 15.5%	[40]
掺杂	Zn	0.027(-0.5 V vs. SCE)	20 min	[41]
	LiOH	-2.2(-0.6 V vs. Ag/AgCl)		[42]
	Ni	2.5(0.3 V vs. Ag/AgCl)		[43]
异质结	CuO	3.15(0.4 V vs. RHE)	4 h 后下降 15%	[35]
	NiO_x	0.41(0.1 V vs. RHE)	600 s 后下降 0.03%	[44]
	CuO/CuS	-1.38(0 V vs. RHE)	30 min 后下降 78%	[45]

1.5.2 阳极氧化法

阳极氧化法是以纯 Cu 或镀 Cu 的材料为阳极,通电条件下在碱性溶液中进行阳极氧化制备 Cu_2O 的方法。该方法操作简单、成本低、可控制合成产品的形貌和晶体生长方向。

Zhao 等[55] 探究了合成过程电解液 pH 值对 Cu_2O形貌的影响,发现 pH 值升高能促进 Cu_2O 分支的生长。该团队认为,当 pH 值升高时,溶液中 OH^- 浓度升高,在 Cu_2O 晶粒生长过程中,晶体周围的离子会被消耗,溶液中的离子会向此移动,形成以晶核为中心的扩散场,区域的浓度梯度使得多晶体的顶端比晶面的中心部分生长更快,从而形成 Cu_2O 分支[56]。经过研究,Cu_2O 的稳定性和光响应电流密度已得到大幅提升。Luo 等[57] 以镀 Cu 的 FTO 为工作电极、KOH 溶液为电解液,在 10 mA·cm^{-2} 恒电流下阳极氧化 3 min,制备了 $Cu(OH)_2$ 纳米线前驱体,然后在温度为 600 ℃ 的 Ar 气氛退火,得到直径 100~300 nm、长 3~5 μm 的 Cu_2O 纳米线。当偏压为−0.3 V vs. RHE 时,Cu_2O 纳米线器件光电流密度可达到 10 mA·cm^{-2},接近于 Cu_2O 作为电极材料的光响应电流密度理论值(14.7 mA·cm^{-2})[3]。Cu_2O 光电极的法拉第效率在 55 h 之后仍能保持在 100% 左右(如图 4 所示)。

1.6　微波法

微波法是制备 Cu_2O 最有前景的方法之一。该方法先制备前驱体溶液,然后将前驱体置于微波反应装置中,在一定条件下反应,最后通过离心、清洗、干燥得到 Cu_2O。微波加热可使样品内部、外部同时受热,因而能比超声波法在更短时间内使反应体系达到很高的温度。该方法具有反应速度快、可控性好、成品结晶度高、粒径分布窄、成本低等优点。

微波加热可大幅减少反应时间,在功率为 600~800 W 的条件下几分钟即可合成各种形貌的 Cu_2O[58-59]。Bhosale 等[60] 将前驱体溶液置于 600 W 微波炉中加热 6 min 得到 Cu_2O 纳米粒子,反应时间远低于其他方法,且 Cu_2O 纳米粒子纯度高、结晶度好。Chen 等[61] 制得直径为 10 nm 的 Cu_2O 纳米线,其比表面积为 99.98 $m^2 \cdot g^{-1}$,4 mg 的 Cu_2O 纳米线对 10 mg·L^{-1} 的 MO 溶液光照 120 min 的光催化降解率为 70%。

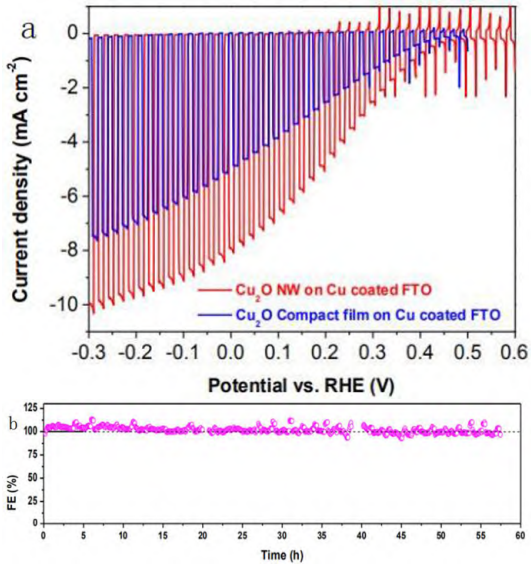

图 4　Cu_2O 纳米线器件的光电化学性能和法拉第效率测量;(a) 为 AM 1.5 G 光照下的 $J-V$ 曲线;(b) 为 0 V vs. RHE 偏压和 AM 1.5 G 光照下法拉第析氢效率[57]

Fig. 4 Photoelectrochemical performance, stability, and Faradaic efficiency measurements of Cu_2O NW device; (a) $J-V$ curves under simulated AM 1.5 G chopped illumination; (b) Faradic efficiency for hydrogen evolution under constant bias at 0 V vs. RHE and simulated AM 1.5 G illumination[57]

2　固相法

2.1　低温固相法

低温固相法通常情况下是在室温下将 CuCl 和 NaOH 放入研钵中进行研磨、反应,然后用去离子水和乙醇洗涤、干燥后得到 Cu_2O 产物。该方法比高温固相法更容易操作和控制。低温固相法容易得到纯度高、粒径小、分散性能好的 Cu_2O,但存在制备时间长、样品易团聚、粒度分布宽、形貌结构不规则的缺点,因而相关方面的研究较少。

张炜等[62] 在红外灯照射下,把 NaOH 和 CuCl 置于玛瑙研钵中充分研磨,通过低温固相法制备了 Cu_2O 纳米晶体。李念等[63] 以 CuCl、NaOH 和经过不同预处理的累托石为原料,制备了 Cu_2O/累托石复合材料,发现干燥方法不会对样品产生明显的影响,但加入少量水会使 Cu_2O 团聚现象加剧,形成更大粒径的 Cu_2O。粒径小的 Cu_2O 粒子比表面积大,其活性位点越多,催化性能越强[64]。

2.2 机械化学法

机械化学法是通过机械力的多种作用方式(碰撞、压缩、剪切等)对固体反应物进行改性,诱导其物理化学性质改变,增加其反应活性,从而激活或加速固体间的化学反应制备样品的方法。其优点在于操作工艺简单、不产生二次污染,但存在合成时间长、难以控制样品形貌和大小、样品杂质含量较高且有团聚现象的缺点。

制备过程中球磨机转速、球磨时间、球料比和物料比是影响产物性质的主要参数。Zhang 等[65]制备了 10~50 nm 的球形 Cu_2O,在其达到染料吸附脱附平衡后,2 min 内可以将 RhB、酚红(PSP)以及 MO 光催化降解完全,表现出良好的光催化活性。Li 等[66]在不添加任何添加剂的情况下,通过球磨工艺和煅烧处理制得纳米 Cu_2O 晶粒,发现 Cu_2O 的平均晶粒尺寸随着球磨时间的增加,呈现先增大后减小的趋势,而随着煅烧时间的增加,粒径则逐步减小。

3 气相法

3.1 化学气相沉积法

化学气相沉积法主要是利用含有薄膜元素的气相化合物或单质在基底表面上进行化学反应生成薄膜的方法。该方法合成的薄膜光滑、纯度高、致密性好、结晶良好,但其设备造价昂贵。研究者一般用含 Cu 元素的有机物或卤化物作为 Cu 源,以氩气或氮气作为载气。

Goel 等[67]在 195 ℃条件下沉积 6 h 合成了 Cu_2O立方晶体,合成的 Cu_2O 在 350~800 nm 波长范围内的光透过率约为 40%,电阻为 $183\times10^2\ \Omega\cdot cm^{-1}$,带隙为 2.3 eV,表明了 Cu_2O 薄膜作为太阳能电池导电材料的潜在用途。Kasmi 等[68]研究了水对合成样品的影响,发现加入水之后 Cu_2O 纳米晶体粒径从 21 nm 变为 17 nm;禁带宽度从 2.16 eV 变为 2.04 eV,提高了光电转化效率。Bergerot 等[69]采用金属有机化学气相沉积法成功地制备了掺杂 Sr 的 Cu_2O 薄膜,发现 Sr 的掺杂不仅使得 Cu_2O 薄膜的电阻从 $10^5\ \Omega$ 降到 10 Ω;并且随着 Sr 含量的增加,薄膜由致密变为多孔,最后变为颗粒状。通过改变合成参数,来合成禁带宽度。

3.2 磁控溅射法

磁控溅射法是一种物理气相沉积方法。该方法将镀膜材料作为阴极,衬底作为阳极,将氩气或其他惰性气体通入真空室,在电场作用下,惰性气体放电会形成等离子体,这些等离子体移向阴极,轰击靶表面,导致原子飞溅,当表面的原子或原子团脱离后会飞向衬底并附着在衬底上,最终沉积形成均匀薄膜。磁控溅射法所得的 Cu_2O 粒子纯度高、粒子分散性好。目前主要采用直流磁控溅射法和射频磁控溅射法。前者采用直流电源,后者采用交流电源。

研究者们在不同合成参数条件下合成了 Cu_2O 薄膜,表 3 列举了近年来采用磁控溅射法在不同条件下合成 Cu_2O 薄膜的相关研究。Zhu 等[70]采用磁控溅射法研究了不同氧分压和不同气体流量对产物结构和性能的影响。结果表明,当氧分压和气体流量不同时,可得到 Cu_2O、Cu_4O_3、CuO 及其混合物薄膜。当气体流量<80 sccm、氧分压为 6.6×10^{-2} Pa 时,将合成纯相 Cu_2O。光照 10 h 后,体积为 $35\times15\times1\ mm^3$ 的 Cu_2O 薄膜降解 MB 的降解率为 77.7%。Selman 等[71]研究了不同衬底对 Cu_2O 薄膜的形貌和光学性能的影响。该团队分别采用 Si(100)衬底和玻璃衬底,发现 Si(100)衬底上合成的 Cu_2O 粒径约为 22 nm,薄膜可见光范围的反射率为 30%;玻璃衬底上合成的 Cu_2O 粒径约为 19.5 nm,薄膜可见光范围的反射率为 12%。低反射率使得 Cu_2O 薄膜能成为一种应用潜力巨大的太阳能电池吸收材料。研究者们发现退火处理可以改善样品的光学、电学性能。Noda 等[72]采用射频磁控溅射法和退火处理来制备 Cu_2O 薄膜,发现退火处理可以减少晶格缺陷,从而提升 Cu_2O 的电学性能。Sohn 等[73]也发现热处理能够影响 Cu_2O 薄膜的电学性能。霍尔效应测试结果表明 500 ℃退火处理使得薄膜的迁移率从沉积后的 0.02 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$ 上升到 47.5 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$。退火处理也会影响 Cu_2O 的光学性能,光学透射光谱结果显示,真空状态下 500 ℃退火使得该薄膜在 300~1 500 nm 波长范围内的平均透射率从 36%提高到 55%。

表 3　磁控溅射法合成的 Cu_2O 薄膜的主要参数对比

Table 3　Main sputtering parameters of depositing Cu_2O thin films

氧分压/%	温度/K	压强/mTorr	溅射功率/W	载流子迁移率/$cm^2/V \cdot s$	电阻率/Ω·cm	禁带宽度/eV	年份	文献
5	573		RF 50	1.02	2.03×10^{-2}	2.12	2019	[62]
15	室温	5	DC 300	0.5	0.33	2.43	2017	[63]
10	623	~5.2×10^{-3}	DC	57.5	0.044	2.48	2017	[64]
	300		RF 100	12.78	4.83	2.50	2015	[65]
0	400	1	RF	13.5	1.2×10^{3}	2.21	2015	[66]
1.7	室温	10	RF-5	2.23	0.25	2.14	2013	[67]

3.3　脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积法是利用脉冲激光轰击靶材得到气化分子并在衬底沉积成膜的方法。该合成方法主要为物理过程,用高能量的激光束照射靶材的表面,当靶材表面达到蒸发温度时,物质会从靶中蒸发出来形成等离子体羽辉,向衬底移动,最终会停留在衬底的表面并形成薄膜。脉冲激光沉积法对薄膜成分化学计量比控制程度高、沉积速率高,能得到纯度高的 Cu_2O 薄膜。但采用该方法难以控制薄膜的掺杂浓度和样品厚度。

目前,研究者主要研究了氧分压和沉积温度对 Cu_2O 薄膜性能产生的影响[80-82]。2015 年,Wee 等[5]研究了氧分压和沉积温度对 Cu_2O 的影响,在适当的氧分压值和沉积温度下,可合成高纯度的 Cu_2O 薄膜(如图 5 所示)。该团队在氧分压为 10 mTorr、沉积温度为 75 ℃条件下,合成了载流子迁移率为 40~60 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$、浓度大于$10^{16} cm^{-3}$、电阻率为 10 $\Omega \cdot cm^{-1}$左右的 Cu_2O 薄膜,太阳能电池的转化率为 1.65%。氧分压既能改变产物的形态,也能改变产物的半导体类型。2020 年,Farhad 等[83]在 25 ℃的低温条件、氧分压分别为 1 mTorr 和 2 mTorr 条件下,合成了电阻率相对更低(3~24 mΩ·cm^{-1})的 p 型和 n 型 Cu_2O 薄膜,为 Cu_2O 同质结光伏电池的制备及光电性能的研究提供了有效方法。

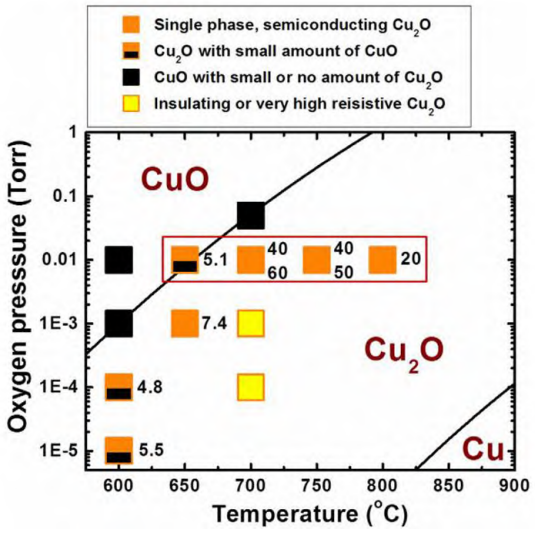

图 5　在不同的 P(O_2)和温度下沉积样品的组成和载流子迁移率[5]

Fig. 5 Phase and carrier mobility of the samples deposited at different P(O_2) and temperatures [5]

4　总结与展望

液相法是制备小粒径、多种形貌 Cu_2O 粉体的主要方法,是研究者最为常用的合成方法,相关的合成工艺较为成熟。相比于其他方法,固相法制备 Cu_2O 的研究较少。气相法、溶胶-凝胶法、电化学法主要用于制备多种形貌的 Cu_2O 薄膜,相比于粉体,合成的薄膜不易发生团聚现象,但合成参数对光电性能的影响和机理尚未清楚。Cu_2O 的形貌、结构、大小等性质取决于前驱体材料、反应时间、反应温度、添加剂、所需器件等条件,这些条件随制备方法的不同而不同,不同制备方法得到的 Cu_2O 形貌、结构和性质也有所不同,表 4 对 Cu_2O 粉体和 Cu_2O 薄膜合成方法进行了对比。

表 4 不同方法的合成条件及其应用

Table 4 Synthesis conditions and applications of different methods

方法	原料	变量	粒子大小	形貌	特点	文献
液相还原	$Cu(Ac)_2$ NaOH AA	铜源、还原剂等	410 nm	球型	反应条件温和、合成工艺简单，但产物不易均匀、易团聚	[84]
水热	$CuSO_4$ NaOH $N_2H_4 \cdot H_2O$	温度、时间等	200~300 nm	中空球型	产物结晶度较高、粒径小、颗粒团聚程度较小，但对设备要求高，不易观察晶体的生长以及合成时间较长	[85]
溶剂热	$Cu(NO_3)_2$ EG	温度、时间等	15 nm	中空球型	产物结晶度较高、颗粒团聚程度较小，但对设备要求高，不易观察晶体的生长以及溶剂后处理麻烦	[33]
溶胶-凝胶	$Cu(Ac)_2$ EG NaOH	温度、时间、pH 值等	3 nm	立方体	产物纯度高、粒径小、颗粒分布均匀、团聚少、反应过程易控制，但该方法成本高，排放物对环境有污染	[86]
微波	$Cu(Ac)_2$ EG NaOH	温度、时间、还原剂等	10 nm	纳米线	反应速度快、可控性好、产物结晶度高、粒径分布窄，但不适用于大批量推广	[61]
电化学合成法	$CuSO_4$ PEG	铜源、PEG 含量等	300 nm	球型	产物团聚少、实验操作简单、可调控产物形貌，但不适用于大批量推广	[87]
机械化学	$Cu_2(OH)_2CO_3$ $H_2C_2O_4$	铜源、磨球时间等	18 nm	立方体	操作工艺简单，不产生二次污染，但反应时间长、难以控制样品形貌、易团聚	[66]
化学气相沉积	$Cu(Ac)_2$ C	温度、时间等	800 nm	立方体	产物光滑、纯度高、致密性好、结晶良好，但设备造价昂贵	[67]
磁控溅射	Cu_2O 靶 Ar 气	基底、时间等	22 nm		产物纯度高、结晶度较高、粒子分散性好，但设备造价昂贵	[71]
脉冲激光沉积	Cu 靶 O_2	氧分压、沉积温度等	50~100 μm	颗粒状	沉积速率高、产物纯度高，但难以控制薄膜的掺杂浓度和样品厚度	[5]

目前，通过各类方法对 Cu_2O 进行形貌调控、增大活性晶面暴露程度、构建分层结构和异质结结构

以及增大比表面积，使得 Cu_2O 光催化剂的光催化活性和光稳定性重大提升。我们结合进展和存在的问题认为 Cu_2O 今后的研究可以从以下四个方面进行:

1、研究者在采用各方法制备 Cu_2O 的过程中依旧缺乏对 Cu_2O 的形貌和结构的严格控制，这限制其实际应用。所以，如何通过调控制备工艺参数精准调控 Cu_2O 的形貌和结构的问题仍需要更加深入的研究。

2、目前研究者多尝试采用单一改性方法。多种手段同时对 Cu_2O 进行改性也是研究者们需要探索的领域。

3、Cu_2O 的研究多在实验水平，实际应用较少。因而，如何将 Cu_2O 应用于各领域生产是未来研究的主题之一。

4、Cu_2O 薄膜材料的光电转化效率若能达到 5%，就能产生经济价值。但目前该材料的转化效率据此仍有很大差距。需要进一步研究如何优化制备 Cu_2O 薄膜过程中的工艺参数，以获得性能更为优异的薄膜并探究其光催化反应的机理。

参考文献:

[1] Hsiao Y, Wu T, Wang Y, et al. Evaluating the sensitizing effect on the photocatalytic decoloration of dyes using anatase-TiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148: 250-257.

[2] 孟　楠，张爱茜，吴海锁，等. TiO_2 与 Cu_2O 光催化降解对硝基苯酚比较研究 [J]. 环境化学，2005，34(6)：30-32.

[3] Paracchino A, Laporte V, Sivula K. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction [J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 456-461.

[4] Yang J, Wan X, Tie S, et al. Crystal-facet-controllable synthesis of Cu_2O micron crystals by one-step, surfactant- and capping agent-free method and the formation mechanism [J]. Solid State Sciences, 2020, 104: 106203.

[5] Wee S H, Huang P, Lee J, et al. Heteroepitaxial Cu_2O thin film solar cell on metallic substrates [J]. Scientific reports, 2015, 5: 16272.

[6] Liu W J, Chen G H, He G H, et al. Synthesis of starfish-like CuO nanocrystals through γ-irradiation and their application in lithium-ion batteries [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13(7): 2705-2713.

[7] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al. Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation [J]. Chemical Communications, 1998, 3: 357-358.

[8] Zeng Z P, Yan Y B, Chen J, et al. Boosting the Photocatalytic Ability of Cu_2O Nanowires for CO_2 Conversion by MXene Quantum Dots [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(2): 1806500.

[9] Shishiyanu S T, Lupan O I. Novel NO_2 gas sensor based on cuprous oxide thin films [J]. Sensors and Actuators, B: Chemical, 2006, 113(1): 468-476.

[10] Li X, Yu J G, Jaroniec M. Hierarchical photocatalysts [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(9): 2603-2636.

[11] Kuo C, Huang M H. Facile synthesis of Cu_2O nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to octahedral structures [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 16(47): 18355-18360.

[12] Wang Y, Huang D, Zhu X, et al. Surfactant-free synthesis of Cu_2O hollow spheres and their wavelength-dependent visible photocatalytic activities using LED lamps as cold light sources [J]. Nanoscale Research Letters, 2014, 9: 624.

[13] Colmenares J C, Luque R, Campelo J M, et al. Nanostructured Photocatalysts and Their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass: An Overview [J]. Materials, 2009, 2(4): 2228-2258.

[14] Sun S D, Yang Z M. Recent advances in tuning crystal facets of polyhedral cuprous oxide architectures [J]. RSC Advances, 2014, 4(8): 3804-3822.

[15] Wang, Z. L. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2012, 104(6): 1153-1175.

[16] Tao A R, Habas S, Yang P. Shape control of colloidal metal nanocrystals [J]. Small, 2009, 4(3): 310-325.

[17] Yang J, Wan X, Tie S, et al. Crystal-facet-controllable synthesis of Cu_2O micron crystals by one-step, surfactant and capping agent-free method and the formation mechanism [J]. Solid State Sciences, 2020, 104: 106203.

[18] Sun S D, Zhang X Z, Song X P, et al. Bottom-up assembly of hierarchical Cu_2O nanospheres: controllable synthesis, formation mechanism and enhanced photochemical activities [J]. Crystengcomm, 2012, 14(10): 3545-3553.

[19] Gao G, Wu H X, He R, et al. Corrosion inhibition during synthesis of Cu_2O nanoparticles by 1,3-diaminopropylene in solution [J]. Corrosion Science, 2010, 52(9): 2804-2812.

[20] Jimenez-Cadena G, Comini E, Ferroni M, et al. Synthesis

of Cu_2O bi-pyramids by reduction of $Cu(OH)_2$ in solution [J]. Materials Letters, 2010, 64(3): 469-471.

[21] Guo Q, Li Y, Zeng W. Synthesis of Cu_2O microspheres with hollow and solid morphologies and their gas sensing properties [J]. Physica E-low-dimensional System & Nanostructures, 2019, 114: 113564.

[22] Sui Y M, Fu W Y, Zeng Y, et al. Synthesis of Cu_2O Nanoframes and Nanocages by Selective Oxidative Etching at Room Temperature [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(25): 4282-4285.

[23] Wang W Z, Tu Y, Zhang P C, et al. Surfactant-assisted synthesis of double-wall Cu_2O hollow spheres [J]. Crystengcomm, 2011, 13(6): 1838-1842.

[24] Dong Y L, Tao F F, Wang L X, et al. One-pot preparation of hierarchical Cu_2O hollow spheres for improved visible-light photocatalytic properties [J]. RSC Advances, 2020, 10(38): 22387-22396.

[25] Zheng J, Liu X, Zhang L. Design of porous double-shell Cu_2O@$CuCo_2O_4$ Z-Scheme hollow microspheres with superior redox property for synergistic photocatalytic degradation of multi-pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124339.

[26] Liu G, Yu J C, Lu G Q. Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties [J]. Chemical Communications, 2011, 47(24): 6763-6783.

[27] Lan X Y, Zhang J Y, Gao H, et al. Morphology-controlled hydrothermal synthesis and growth mechanism of microcrystal Cu_2O [J]. Crystengcomm, 2011, 13(2): 633-636.

[28] Li Y, Yun X G, Chen H, et al. Facet-selective charge carrier transport, deactivation mechanism and stabilization of a Cu_2O photo-electro-catalyst [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(10): 7023-7026.

[29] Scheldrick W S, Wachhold M. Solventothermal Synthesis of Solid-State Chalcogenidometalates [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1997, 36(3): 206-224.

[30] Yu X J, Zhang J, Zhang J, et al. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using Zn-doped Cu_2O particles: Analysis of degradation pathways and intermediates [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 316-327.

[31] Deng X L, Zhang Q, Zhao Q Q, et al. Effects of architectures and H_2O_2 additions on the photocatalytic performance of hierarchical Cu_2O nanostructures [J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10: 8.

[32] Xu Y Y, Jiao X L, Chen D R. PEG-Assisted Preparation of Single-Crystalline Cu_2O Hollow Nanocubes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(43): 16769-16773.

[33] Yu W B, Liu J, Yi M, et al. Active faceted Cu_2O hollow nanospheres for unprecedented adsorption and visible-light degradation of pollutants [J]. Journal of colloid and interface science, 2020, 565: 207-217.

[34] Chen S J, Chen X T, Xue Z L, et al. Solvothermal preparation of Cu_2O crystalline particles [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 246(1-2): 169-175.

[35] Lim Y, Chua C S, Lee C J, et al. Sol-gel deposited Cu_2O and CuO thin films for photocatalytic water splitting [J]. Physical chemistry chemical physics: PCCP, 2014, 16(47): 25928-25934.

[36] Kim J S, Cho S W, Deshpande N G, et al. Toward Robust Photoelectrochemical Operation of Cuprous Oxide Nanowire Photocathodes Using a Strategically Designed Solution-Processed Titanium Oxide Passivation Coating [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(16): 14840-14847.

[37] Ganesan K P, Anandhan N, Marimuthu T, et al. Effect of Deposition Potential on Synthesis, Structural, Morphological and Photoconductivity Response of Cu_2O Thin Films by Electrodeposition Technique [J]. 金属学报(英文版), 2019, 32(9): 1065-1074.

[38] Zhao W Y, Fu W Y, Yang H B, et al. Electrodeposition of Cu_2O films and their photoelectrochemical properties [J]. Crystengcomm, 2011, 13(8): 2871-2877.

[39] Yang L, Zhang M, Zhu K R, et al. Electrodeposition of flake-like Cu_2O on vertically aligned two-dimensional TiO_2 nanosheet array films for enhanced photoelectrochemical properties [J]. Applied Surface Science, 2017, 391(SI): 353-359.

[40] Zhong J H, Li G R, Wang Z L, et al. Facile Electrochemical Synthesis of Hexagonal Cu_2O Nanotube Arrays and Their Application [J]. Inorganic chemistry, 2011, 50(3): 757-763.

[41] Venkatesan A, Kannan E S. Highly ordered copper oxide (Cu_2O) nanopillar arrays using template assisted electrodeposition technique and their temperature dependent electrical characteristics [J]. Current Applied Physics, 2017, 17(5): 806-812.

[42] Weber M T, Sophie B, Mikheal M. Study of Cu_2O\ZnO nanowires heterojunction designed by combining electrodeposition and atomic layer deposition [J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 301-306.

[43] Paracchino A, Mathews N, Hisatomi T, et al. Ultrathin films on copper(I) oxide water splitting photocathodes: a study on performance and stability [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(9): 8673-8681.

[44] Yang Y, Xu D, Wu Q Y, et al. Cu_2O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction [J]. Scientific reports, 2016, 6: 35158.

[45] Das C, Ananthoju B, Dhara A K, et al. Electron-Selective TiO_2/CVD-Graphene Layers for Photocorrosion Inhibition in Cu_2O Photocathodes [J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(17): 1700271.

[46] Zhang S S, Yan J, Yang S Y, et al. Electrodeposition of $Cu_2O/g-C_3N_4$ heterojunction film on an FTO substrate for enhancing visible light photoelectrochemical water splitting [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(2): 365-371.

[47] Qi H, Wolfe J, Fichou D, et al. Cu_2O Photocathode for Low Bias Photoelectrochemical Water Splitting Enabled by NiFe-Layered Double Hydroxide Co-Catalyst [J]. Scientific reports, 2016, 6: 30882.

[48] Kunturu P P, Aemail J H C C. Efficient Solar Water Splitting Photocathodes Comprising a Copper Oxide Heterostructure Protected by a Thin Carbon Layer [J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(11): 7850-7860.

[49] Li X T, Liu B, Chen Y, et al. Decoration of Cu_2O photocathode with protective TiO_2 and active WS_2 layers for enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution [J]. Nanotechnology, 2018, 29(50): 505603.

[50] Hu F, Zou Y Z, Wang L L, et al. Photostable Cu_2O photoelectrodes fabricated by facile Zn-doping electrodeposition [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(34): 15172-15180.

[51] Chen Y C, Hsiao Z Q, Hsu Y K. Effect of alkaline-doping on photoelectrochemical activity of electrodeposited cuprous oxide films [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(29): 13032-13038.

[52] Chen Y C, Chen Y J, Dong P H. Benchmarked Photoelectrochemical Water Splitting by Nickel-Doped n-Type Cuprous Oxide [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(2): 1373-1380.

[53] Marathey P, Patel B, Khanna S, et al. Photoelectrochemical characteristics of electrodeposited cuprous oxide with protective over layers for hydrogenevolution reactions [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(30): 16431-16439.

[54] Panzeri G, Cristina M, Jagadeesh M S, et al. Modification of large area Cu_2O/CuO photocathode with CuS non-noble catalyst for improved photocurrent and stability [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 18730.

[55] 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(7): 2269-2275.

[56] Siegfried M J, Choi K. Elucidation of an overpotential-limited branching phenomenon observed during the electrocrystallization of cuprous oxide [J]. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2008, 47(2): 368-372.

[57] Luo J, Steier L, Son M, et al. Cu_2O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting [J]. Nano Letters, 2016, 16(3): 1848-1857.

[58] Kaewyai K, Choopun S, Gardchareon A, et al. Mechanism and experimental evidence of rapid morphological variant of copper oxide nanostructures by microwave heating [J]. Applied Surface Science, 2019, 474(SI): 9-16.

[59] Li S K, Guo X, Wang Y, et al. Rapid synthesis of flower-like Cu_2O architectures in ionic liquids by the assistance of microwave irradiation with high photochemical activity [J]. Dalton transactions, 2011, 40(25): 6745-6750.

[60] Manohar A. Bhosale K D. A rapid, one pot microwave assisted synthesis of nanosize cuprous oxide [J]. Powder Technology, 2013, 235: 516-519.

[61] Chen R, Wang Z S, Zhou Q Q, et al. A Template-Free Microwave Synthesis of One-Dimensional Cu_2O Nanowires with Desired Photocatalytic Property [J]. Materials, 2018, 11(10): 1843.

[62] 张　炜, 许小青, 郭承育, 等. 低温固相法制备 Cu_2O 纳米晶 [J]. 青海师范大学学报(自然科学版), 2004, 3: 53-56.

[63] 李　念, 彭　梦, 李宛怡, 等. Cu_2O/累托石纳米复合材料的制备及 XRD 表征 [J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(1): 87-89.

[64] Zhang M L, Yu J P, Zhang J M, et al. Shape-controlled synthesis of Cu_2O nanocrystals by one pot solution-phase reduction process [J]. Chemical Physics Letters, 2017, 671: 154-160.

[65] Zheng Y Z, Chen Y D, Li J, et al. Formation of Cu_2O Solid Solution via High-Frequency Electromagnetic Field-Assisted Ball Milling: The Reaction Mechanism [J]. Materials, 2020, 13(3): 618.

[66] Li L F, Zhang W X, Chen F, et al. Preparation of nanocrystalline Cu_2O by a modified solid-state reaction method

and its photocatalytic activity [J]. Materials Letters, 2013, 107: 123-125.

[67] Goel P, Duragasi G, Singh J P. Copper(I) oxide micro-cubical structures formation by metal organic chemical vapor deposition from copper(II) acetylacetonate [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(14): 4876-4882.

[68] Kasmi A, Vieker H, Wu L N, et al. Enhanced property of thin cuprous oxide film prepared through green synthetic route [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2019, 32(3): 365-372.

[69] Bergerot L, Jimenez C, Chaix-Pluchery O. Growth and characterization of Sr-doped Cu_2O thin films deposited by metalorganic chemical vapor deposition [J]. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, 2015, 212(8): 1735-1741.

[70] Nyborg M, Azarov A, Bergum K, et al. Deposition and characterization of lithium doped direct current magnetron sputtered Cu_2O films [J]. Thin Solid Films, 2021, 722(3): 138573.

[71] Selman A M, Mahdi M A, Hassan Z. Fabrication of Cu_2O nanocrystalline thin films photosensor prepared by RF sputtering technique [J]. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, 2017, 94: 132-138.

[72] Noda S, Shima H, Akinaga H. Highly Oriented Polycrystalline Cu_2O Film Formation Using RF Magnetron Sputtering Deposition for Solar Cells [J]. AIP Conference Proceedings, 2014, 1585: 9-20.

[73] Sohn J, Song S, Nam D, et al. Effects of vacuum annealing on the optical and electrical properties of p-type copper-oxide thin-film transistors [J]. Semiconductor Science and Technology, 2013, 28(1): 015005.

[74] Sai Guru Srinivasan S, Govardhanan B, Aabel P, et al. Effect of oxygen partial pressure on the tuning of copper oxide thin films by reactive sputtering for solar light driven photocatalysis [J]. Solar Energy, 2019, 187: 368-378.

[75] Sun H, Chen S C, Wen C K, et al. p-type cuprous oxide thin films with high conductivity deposited by high power impulse magnetron sputtering [J]. Ceramics International, 2017, 43(8): 6214-6220.

[76] Dolai S, Das S, Hussain S, et al. Cuprous oxide (Cu_2O) thin films prepared by reactive d.c. sputtering technique [J]. Vacuum, 2017, 141: 296-306.

[77] Ahn H, Um Y. RF magnetron sputtering grown Cu_2O film structural, morphological, and electrical property dependencies on substrate type [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(3): 2342-2345.

[78] Hwang Y, Ahn H, Kang M, et al. The effects of thermally-induced biaxial stress on the structural, electrical, and optical properties of Cu_2O thin films [J]. Current Applied Physics, 2015, 15(SI): S89-S94.

[79] Zhang L, McMillon L, McNatt J. Gas-dependent bandgap and electrical conductivity of Cu_2O thin films [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2013, 108: 230-234.

[80] Liu X H, Xu M, Ma J, et al. Cu_2O epitaxial films with domain structures prepared on Y-stabilized ZrO_2 substrates by pulsed laser deposition [J]. Ceramics International, 2017, 43(17): 15500-15504.

[81] Subramaniyan A, Perkins J D, Hayre R P O, et al. Non-equilibrium deposition of phase pure Cu_2O thin films at reduced growth temperature [J]. APL Materials, 2014, 2(2): 022105.

[82] Chen A P, Long H, Li X C, et al. Controlled growth and characteristics of single-phase Cu_2O and CuO films by pulsed laser deposition [J]. Vacuum, 2009, 83(6): 927-930.

[83] Farhad S F U, Cherns D, Smith J A, et al. Pulsed laser deposition of single phase n- and p-type Cu_2O thin films with low resistivity [J]. Materials & Design, 2020, 193: 108848.

[84] Karthikeyan S, Chitiphon C, Umamahesh B, et al. Surfactant- and template-free hydrothermal assembly of Cu_2O visible light photocatalysts for trimethoprim degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 284: 119741.

[85] Cao, S X, Han T, Peng L L, et al. Hydrothermal synthesis, characterization and gas sensing properties of novel Cu_2O open hollow nanospheres [J]. Ceramics International, 2017, 43(5): 4721-4724.

[86] Zayyoun N, Bahmad L, Laânab L, et al. The effect of pH on the synthesis of stable CuO/CuO nanoparticles by sol-gel method in a glycolic medium [J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2016, 122(5): 1-6.

[87] Wu G D, Zhai W, Sun F Q, et al. Morphology-controlled electrodeposition of Cu_2O microcrystalline particle films for application in photocatalysis under sunlight [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(12): 4026-4030.